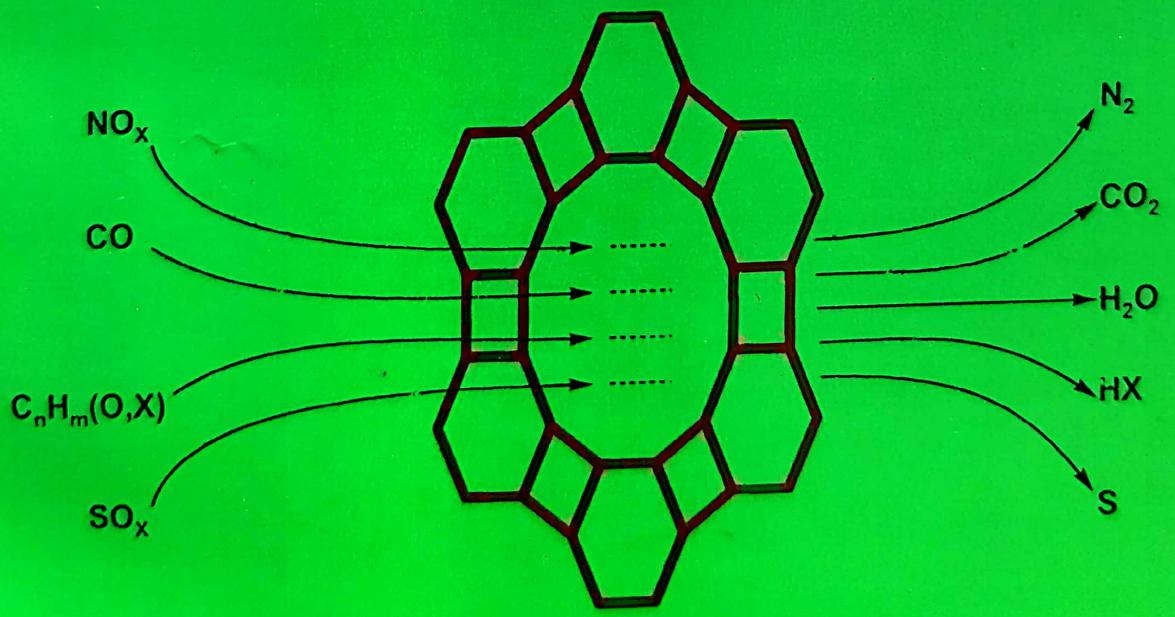
METODE CATALITICE ETEROGENE APLICATE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

Emil Dumitriu
Vasile Hulea



Editura **BIT** • Iaşi
1997

Scanned with OKEN Scanner

543

METODE CATALITICE ETEROGENE APLICATE IN PROTECTIA MEDIULUI

Emil Dumitriu
Facultatea de Chimie Industrială
Universitatea Tehnică "*Gh. Asachi*" Iași

Vasile Hulea
Facultatea de Chimie Industrială
Universitatea Tehnică "*Gh. Asachi*" Iași

SALĂ DE LECTURĂ

Scanned with OKEN Scanner

Editura **BIT**, Iaşi
6600-Iaşi, Dimineţii 12, CP 1668-7
Tel/fax: 032-122461, pager CNM 032-215010, 032-215177, cod 20400

Referenţi ştiinţifici: Prof.dr.ing.Ilie Siminiceanu
Prof.dr.ing.Gheorghe Ionescu

Consilier editorial: cercet.şt.ing. Corneliu C. Tocan

Redactor de carte: asist. cerc. ing. Iulia Dumitriu

Tehnoredactare: Emil Dumitriu
Vasile Hulea

Coperta: Emil Dumitriu

I.S.B.N.: 973-9327-01-X

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Activitatea umană, îndeosebi cea industrială, consumă - deseori necontrolat - resurse naturale și produce noxe și deșeuri, pe care natura le absoarbe cu greu. In ultima jumătate de secol, activitatea economică a crescut la nivel mondial de cinci ori, iar explozia demografică va avea drept consecință o triplare a populației planetei până în anul 2000, comparativ cu anul 1950. Acești doi factori, cărora li se adaugă năzuința continuă a omenirii spre progres și civilizație, produc mari presiuni asupra resurselor naturale și a sistemelor biologice. A devenit obsedantă ideea că Pământul a început să "sune a gol", iar suprafața și atmosfera lui devin, din zi în zi, mai otrăvite.

In aceste condiții, dezvoltarea economică, în prezent și în viitor, trebuie să fie o dezvoltare durabilă ecologic, care să poată satisface nevoile prezente, fără să micșoreze sau să anuleze posibilitățile generațiilor viitoare de a-și satisface nevoile proprii. Reușita unei dezvoltări durabile, constă în optimizarea interacțiunilor dintre uman, economic, tehnologic și ambiental, în cadrul unui proces viabil, dinamic și flexibil. O primă și esențială condiție este asigurarea progresului simultan în aceste patru dimensiuni.

Singura alternativă, când sunt dereglate procesele biosferei prin activități umane, este să intervină știința ca factor de corecție. Soluția general admisă este de a păstra beneficiile tehnologiilor moderne fără să contaminăm lumea și în acest scop sunt adoptate trei strategii:

- *minimizarea deșeurilor, aplicată deopotrivă tuturor factorilor de mediu,*
- *reducerea emisiilor în scopul protecției îndeosebi a atmosferei,*
- *remedierea, aplicată apelor și solurilor.*

Prima strategie cere proiectarea și dezvoltarea de produse și procese care sunt puțin sau deloc poluante; a doua să reținem sau să convertim emisiile toxice din fluxurile industriale în compuși nepoluanți. Cea de-a treia presupune să restabilim starea de "verde" a mediului deja poluat.

Una dintre științele avansate, care poate interveni eficient în realizarea acestor deziderate, o reprezintă cataliza. Acumulările științifice structurează însă o cataliză neconvențională bazată pe folosirea unor mase catalitice noi și performante și pe aplicarea, într-o măsură din ce în ce mai mare, a proceselor biocatalitice, de foto- și electrocataliză, a catalizei cu compuși de coordinație, a catalizei supramoleculare și a catalizei chirale.

Scanned with OKEN Scanner

O informare asupra pătrunderii catalizei în problematica protecției mediului este deci necesară și binevenită. De aceea, o lucrare monografică ca cea de față umple nu numai un gol al literaturii noastre științifice, dar reprezintă și un ajutor dat studenților, profesorilor, specialiștilor din cercetare, proiectare și producție, de a aprofunda mai ușor modul în care, cataliza aplicată își aduce un aport direct și eficient la protecția mediului.

Conținutul acestei cărți se referă îndeosebi la cea de-a doua și a treia strategie menționate mai înainte. Sunt prezentate informații privind principalii poluanți din aer și ape, efectele lor nocive, metodele catalitice de conversie a noxelor: oxizi de azot, de sulf, monoxid de carbon, hidrocarburi, compuși halogenați volatili, compuși organici cu azot și oxigen în moleculă. Sunt expuse chimismul și soluțiile tehnologice pentru epurarea catalitică și fotocatalitică a fluxurilor gazoase și a apelor poluate.

Cartea beneficiază de o primă parte în care sunt expuse principiile catalizei eterogene și ale fotocatalizei. Păstrându-se la nivelul general de principii, în această parte se amintește sau se oferă cititorului informațiile științifice de bază pentru înțelegerea ușoară a problematicii expuse în continuare, apelând la exemple specifice tehnologiilor curate sau a celor de depoluare a mediului. Această parte se integrează bine în profilul general al lucrării.

Lucrarea este redactată pe baza unui material bibliografic recent, filtrat, ordonat și bine sistematizat; expunerea este clară, concisă și riguros științifică. Toate acestea adaugă valoare lucrării care include o cantitate de muncă ce trebuie apreciată.

Urez cărții "Metode Catalitice Eterogene Aplicate in Protectia Mediului", autorilor care ne-o dăruiesc, succesul pe care am convingerea că îl merită.

Prof. univ. Emilian Angelescu
Președinte al Societății de Cataliză din România

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Contents ..... *x*
Abstract ..... *xiii*
Cuvânt înainte ..... *xv*
Partea I. ***Principii ale catalizei eterogene*** 1
1.1. Bazele acţiunii catalitice 1
1.2. Cataliza eterogenă 7
1.2.1. Clasificarea catalizatorilor solizi 7
1.2.2. Etapele proceselor catalitice eterogene 9
1.2.3. Prepararea materialelor catalitice 26
1.2.4. Caracterizarea catalizatorilor 41
1.2.5. Dezactivare 52
1.3. Fotocataliza 56
1.3.1. Bazele fotocatalizei 56
1.3.2. Etapele elementare ale fotocatalizei 57
Bibliografie 60
Partea a II-a. ***Metode catalitice aplicate în protetia aerului*** 61
2.1. Poluarea aerului - noţiuni generale 61
2.1.1. Poluanţi : tipuri, efecte nocive 61
Oxizii de azot 61
Dioxidul de sulf 63
Monoxidul de carbon 64
Ozonul 65
Compuşii organici 65
Particulele solide 66
2.1.2. Efectele poluanţilor asupra mediului 67
Ploile acide 67
Efectul de seră 68
Distrugerea stratului de ozon 69
2.1.3. Surse de poluare 71
2.1.4. Legislaţia protecţiei aerului 75
Bibliografie 78
2.2. Metode catalitice eterogene de conversie a substanţelor poluante 79
2.2.1. Măsuri de limitare a poluării aerului 79
2.2.2. Tipuri de reacţii chimice utilizate în depoluarea catalitică 81
2.2.3. Metode catalitice de conversie 82
2.2.3.1. Conversia oxizilor de azot 82
Reducerea NO cu amoniac 82
Reducerea NO cu hidrocarburi 95

Scanned with OKEN Scanner

Reducerea NO cu monoxid de carbon 103
Reducerea NO cu hidrogen 105
Descompunerea NO 106
Descompunerea N_2O 112
2.2.3.2. Conversia oxizilor de sulf 115
Oxidarea catalitică a SO_2 115
Reducerea catalitică a SO_2 116
2.2.3.3. Conversia monoxidului de carbon 120
Oxidarea CO cu oxigen 120
Oxidarea CO cu vapori de apă 122
2.2.3.4. Conversia volatilelor organice 124
Conversia catalitică a hidrocarburilor 125
Conversia catalitică a compuşilor organici halogenaţi 131
Conversia catalitică a compuşilor organici cu oxigen şi azot 135
2.2.3.5. Epurarea aerului prin metode fotocatalitice 137
Bibliografie 137
2.3. Tehnologii catalitice aplicate în protecţia aerului 154
2.3.1. Surse mobile 154
2.3.1.1. Motoare Otto 154
Sisteme catalitice 155
Suporturi catalitice 163
Prepararea catalizatorilor suportaţi 168
Plasarea catalizatorilor în linia de eşapament 170
Amorsarea catalizatorilor 172
Dezactivarea şi uzura catalizatorilor 174
Efecte secundare generate de convertizoarele catalitice 181
Tendinţe 182
2.3.1.2. Motoare Diesel 185
Oxidarea catalitică 188
Captarea particulelor 191
Reducerea oxizilor de azot 206
2.3.2. Surse staţionare 207
2.3.2.1. Tehnologii de conversie a oxizilor de azot 210
NSCR-NO_x 210
SCR-NO_x 213
Descompunerea catalitică a N_2O 222
Conversia simultană a NO_x şi SO_x 224
2.3.2.2. Tehnologii de conversie a H_2S 226
2.3.2.3. Tehnologii pentru conversia CO şi HC 227
2.3.2.4. Tehnologii de conversie a compuşilor organici volatili 230
Bibliografie 237
Partea a III-a. ***Metode catalitice de tratare a apelor poluate chimic*** 246
3.1. Poluanţi. Surse de poluare 246

Scanned with OKEN Scanner

3.2. Metode de epurare a apelor uzate 247
3.3. Metode catalitice aplicate în depoluarea apelor 249
3.3.1. Metode de oxidare catalitică 249
3.3.1.1. Oxidarea catalitică a substanţelor organice 249
Catalizatori 250
Mecanisme de reacţie 253
Cinetica 257
Parametri de operare 259
Reactoare de oxidare 260
Tehnologii de oxidare catalitică în fază lichidă 262
3.3.1.2. Oxidarea catalitică a substanţelor anorganice 263
3.3.2. Metode de hidrogenare catalitică 265
3.3.2.1. Hidrodeclorurarea catalitică 265
3.3.2.2. Hidrogenarea poluanţilor anorganici 268
Bibliografie 268
3.4. Metode fotocatalitice aplicate în epurarea apelor 272
3.4.1. Tipuri de poluanţi degradabili fotochimic 272
Derivaţi halogenaţi 274
Hidrocarburile 277
Erbicide 277
Surfactanţi 278
Poluanţi anorganici 280
3.4.2. Fotocatalizatori 280
3.4.3. Influenţa parametrilor în fotooxidarea catalitică 282
3.4.4. Concluzii - perspective 283
Bibliografie 284
Index 290

Scanned with OKEN Scanner

CONTENTS

Part I. ***Principles of Heterogeneous Catalysis***
1.1. The basis of catalytic action 1
1.2. Heterogeneous catalysis..... 7
1.2.1. Classification of solid catalysts 7
1.2.2. The staps in heterogeneous catalytic processes 9
1.2.3. Preparation of catalytic materials 26
1.2.4. Characterisation of catalysts 41
1.2.5. Deactivation..... 52
1.3. Photocatalysis..... 56
1.3.1. The basis of photocatalysis..... 56
1.3.2. Elementary stages of photocatalysis 57
References 60
Part II. ***Catalytic methods applied for air pollution control*** 61
2.1. Air pollution - general aspects 61
2.1.1. Pollutants : types, effects 61
Nitrogen oxides 61
Sulphur dioxide 63
Carbon monoxide 64
Ozone..... 65
Organic compounds 65
Solid particles 66
2.1.2. The effects of pollutants on the environment 67
Acid rain 67
Greenhouse effect..... 68
Ozone layer depletion 69
2.1.3. Pollution sources 71
2.1.4. Legislation 75
References..... 78
2.2. Heterogeneous catalytic methods for pollutants conversion..... 79
2.2.1. Limiting of air pollution 79
2.2.2. Types of chemical reactions to catalytic pollution control..... 81
2.2.3. Catalytic conversion methods 82
2.2.3.1. Conversion of nitrogen oxides 82
Reduction of NO by ammonia 82
Reduction of NO by hydrocarbons 95
Reduction of NO by carbon monoxide 103
Reduction of NO by hydrogen 105
NO decomposition..... 106
N_2O decomposition..... 112
2.2.3.2. Conversion of sulphur oxides 115
Catalytic oxidation of SO_2..... 115

Scanned with OKEN Scanner

Catalytic reduction of SO_2 116
2.2.3.3. Conversion of carbon monoxide 120
Oxidation of CO by oxygen 120
Oxidation of CO by steam 122
2.2.3.4. Volatile organic conversion 124
Catalytic conversion of hydrocarbons 125
Catalytic conversion of halogenated organic compounds 131
Catalytic conversion of organic compounds containing oxygen and nitrogen 135
2.2.3.5. Air cleaning by photocatalytic methods 137
References 137
2.3. Catalytic technologies applied for air pollution control 154
2.3.1. Mobile sources 154
2.3.1.1. Otto engines 154
Catalytic systems 155
Carriers 163
Preparation of supported catalysts 168
The underbody location of catalytic converters 170
Catalysts activation 172
Catalysts deactivation 174
Secondary effects generated by catalytic converters 181
Trends 182
2.3.1.2. Diesel engines 185
Catalytic oxidation 188
Capture of particlulates 191
Reduction of nitrogen oxides 206
2.3.2. Stationary sources 207
2.3.2.1. Technologies for nitrogen oxides conversion 210
NSCR-NO_x 210
SCR-NO_x 213
Catalytic decomposition of N_2O 222
Simultaneous conversion of NO_x and SO_x 224
2.3.2.2. Technologies for H_2S conversion 226
2.3.2.3. Technologies for CO and HC conversion 227
2.3.2.4. Technologies for VOC conversion 230
References 237
Part III. ***Catalytic methods for the treatment of chemical polluted water*** 246
3.1. Pollutants. Sources of pollution 246
3.2. Methods for pollutants removal from water 247
3.3. Catalytic methods for water purification 249
3.3.1. Catalytic oxidation methods 249
3.3.1.1. Catalytic oxidation of organic substances 249
Catalysts 250

Scanned with OKEN Scanner

Reaction mechanisms 253
Kinetics 257
Process variables 259
Oxidation reactors 260
Technologies for liquid phase catalytic oxidation 262
3.3.1.2. Catalytic oxidation of inorganic substances 263
3.3.2. Catalytic hydrogenation methods 265
3.3.2.1. Catalytic hydrodehalogenation 265
3.3.2.2. Hydrogenation of inorganic pollutants 268
References 268
3.4. Photocatalytic methods for water pollution control 272
3.4.1. Photochemical degradable pollutants 272
Halogenated derivatives 274
Hydrocarbons 277
Herbicides 277
Surfactants 278
Inorganic pollutants 280
3.4.2. Photocatalysts 280
3.4.3. Influences of operating parameters in catalytic photooxidation 282
3.4.4. Conclusions - perspectives 283
References 284
Index 290

Scanned with OKEN Scanner

Abstract

In the last years, the heterogeneous catalysis knows a peculiar interest thanks to its applications in a very important domain, of our era, the one of the prevention and the control of the environment pollution. The utilisation of adequate catalytic systems permitted the obtaining of remarkable performances in the conversion of the most recalcitrant pollutants from the gaseous effluents or wastewater generated by various sources.

This volume is a breakthrough in the field, in the literature of speciality in Romania, and it presents the most important aspects regarding the applications of the heterogeneous catalysis in the protection of the environment.

The present work includes, in a first part, a brief introduction in the domain of the catalysis, to the level of the fundamental principles and some principals materials used in the conversion of the polluting agents. This offers the reader the possibility of having access to an easier understanding of its content.

The second and third parts present the heterogeneous catalytic and photocatalytic methods applied in the prevention of the pollution of the air and of the water, respectively. The following aspects are emphasised:

- the pollutants, the sources of pollution, the harmful effects of pollutants;
- the results of the researches undertaken in the domain of the catalytic conversion of the polluting agents;
- the catalytic technologies applied for the different types of effluents, and the present tendencies in this domain.

The work includes 36 tables, 101 figures, and 948 bibliographic references; he is addressed to a large public, interested by of like preoccupations, and more particularly to the specialists and to the students in the following domains: the environmental protection, the chemistry and chemical engineering, the petrochemical industry, the metallurgy, the energy industry and the engines manufacture.

Scanned with OKEN Scanner

Resumé

Ces dernieres années, la catalyse hétérogene connaît un regain d'intéret grâce a ses applications dans un domaine, de notre époque, aussi prioritaire que l'est celui de la prévention et la maîtrise de la pollution de l'environnement. L'utilisation de systemes catalytiques adéquats a permis l'obtention de performances remarquables dans la conversion des polluants les plus réfractaires présents dans les effluents gazeux ou dans des eaux résiduelles issues de sources diverses.

Cet ouvrage se veut une premiere dans la littérature de spécialité en Roumanie. Il présente les aspects jugés les plus importants concernant les applications de la catalyse hétérogene dans la protection de l'environnement.

Le présent ouvrage comporte, dans une premiere partie, une introduction succinte dans le domaine de la catalyse, au niveau des principes fondamentaux et des principaux matériaux utilisés dans la conversion des agents polluants. Ceci offre au lecteur la possibilité d'accéder a une compréhension plus facile de son contenu.

Les seconde et troisičme parties présentent les méthodes catalytiques et photocatalytiques hétérogenes appliquées respectivement dans la prévention de la pollution de l'air et de l'eau. Les aspects suivants sont abordés:

- les polluants, les sources de pollution, les effets nocifs des polluants;
- les résultats des recherches entreprises dans le domaine de la conversion catalytiques des agents polluants;
- les technologies catalytiques appliquées pour les différents types d'effluents, et les tendances actuelles dans ce domaine.

L'ouvrage comporte 36 tableaux, 101 figures, et 948 références bibliographiques; il est destiné a un large public, intéressé par de telles préoccupations, et plus particuličrement aux spécialistes et aux étudiants dans les domaines suivants: le génie de l'environnement, la chimie, la pétrochimie, la métallurgie, l'énergétique et les constructions mécaniques.

Scanned with OKEN Scanner

Cuvânt înainte

Progresul tehnic înregistrat de omenire în ultimile decenii este un fapt incontestabil. Efectele acestui progres sunt evidente şi benefice pentru noi toţi. Din păcate însă, în foarte multe cazuri, tehnologiile actuale lasă amprente grave asupra factorilor de mediu - aer, apă, sol. Sectoare precum energetica, chimia sau metalurgia deversează în atmosferă cantităţi enorme de substanţe, în marea lor majoritate periculoase.

Lipsa unui control al emisiilor de noxe în mediu a făcut ca în prezent planeta să se afle într-un real pericol. Efectul de seră şi distrugerea parţială a stratului de ozon sunt doar două exemple ce anunţă dezastrul ecologic iminent. De asemenea, tot mai multe sunt cazurile de îmbolnăviri în rândurile celor nevoiţi să trăiască în zone intens poluate, cum ar fi marile aglomerări urbane.

In faţa acestei situaţii limită, omenirea este obligată să reacţioneze corespunzător. Programe ample şi riguros elaborate sunt deja în derulare. In esenţă, două sunt direcţiile în care se acţionează:

- stoparea tehnologiilor poluante şi dezvoltarea altora cu pronunţat caracter ecologic;
- prevenirea poluării mediului cu substanţe periculoase prin distrugerea acestora înainte de deversarea lor în mediu.

In ambele cazuri cataliza şi în special cataliza eterogenă joacă un rol foarte important. De altfel, în lumea ştiinţifică (şi nu numai) se vehiculează tot mai frecvent termenul de "***environmental catalysis***", care în detaliu înseamnă " *chemical processes that employ catalysts to control the emission of environmentally unacceptable compounds - and - application of catalysts for the production of alternative, less polluting products, waste minimi-sation, and new routes to valuable products without the production of pollutants* - J. N. Armor" (procese chimice care utilizează catalizatori pentru controlul emisiilor de compuşi inacceptabili şi aplicarea catalizatorilor pentru obţinerea de produse alternative, mai puţin poluante, minimizarea reziduurilor şi pentru noi căi spre produse valoaroase, fără producere de poluanţi).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă până în anul 1975 utilizarea sistemelor catalitice pentru controlul poluării era practic ca şi inexistentă, în prezent mai multe miliarde de dolari sunt consumate în lume pentru acest scop. Prognozele actuale prevăd o continuă dezvoltare a acestui domeniu pentru secolul ce urmează.

In contextul prezentat mai sus şi în condiţiile în care în ţara noastră aceste probleme sunt în stadii incipiente de abordare, autorii au considerat ca utilă elaborarea acestei lucrări, care urmăreşte două mari obiective:

- evidenţierea progreselor înregistrate de lumea ştiinţifică în domeniul protecţiei mediului prin metode catalitice şi
- prezentarea tehnologiilor catalitice aplicate în epurarea factorilor de mediu.

Prima parte a lucrării prezintă o succintă introducere în domeniul catalizei eterogene, pentru a oferi cititorului un sprijin în înţelegerea ulterioară a conţinutului cărţii. Se fac referiri speciale la materialele catalitice utilizate în conversia poluanţilor.

Părţile a II-a şi a III-a au ca obiect prezentarea metodelor catalitice şi fotocatalitice eterogene aplicate în protecţia aerului şi respectiv apei. In principal, sunt discutate următoarele aspecte:

- poluanţi, surse de poluare, efectele nocive ale poluanţilor,
- rezultatele cercetărilor din domeniul conversiei catalitice a poluanţilor,
- tehnologiile catalitice aplicate pentru diferitele surse de poluare şi tendinţele existente în domeniu.

Prezenta lucrare este utilă atât specialiştilor - consacraţi sau în formare, cercetători sau tehnologi - din domenii precum: protecţia mediului, industria chimică şi petrochimică, construcţii de maşini, energetică, cât şi publicului larg, curios să afle, de exemplu, ce reprezintă convertizorul catalitic care echipează autoturismul personal.

Adresăm pe această cale recunoştinţa noastră pentru sprijinul financiar primit din partea societăţilor comerciale *Köber S.R.L.* (Piatra Neamţ) şi *Phoenix S.A.*(Iaşi), precum şi Oficiului Naţional *Tempus*.

Autorii

Iaşi, 20 iunie 1997

Scanned with OKEN Scanner

Partea I. PRINCIPII ALE CATALIZEI ETEROGENE

1.1. BAZELE ACTIUNII CATALITICE

In ultimele decenii omenirea a devenit foarte preocupată de calitatea mediului. Așa cum se cunoaște, odată cu intensificarea activităților industriale, a transporturilor și a altor activități umane, mediul înconjurător a început să fie contaminat (poluat) din ce în ce mai mult cu diverse substanțe având efecte nocive variate. In aceste condiții, sigur că a devenit deosebit de importantă atât prevenirea poluării, cât și combaterea ei. *O metodă larg răspândită de a proteja mediul față de substanțele nocive constă în transformarea chimică a acestora în substanțe inofensive.*

Iată ca exemplu, în urma proceselor de ardere a diferiților combustibili, cât și dintr-o serie de procese industriale, rezultă diverși oxizi ai azotului, care sunt recunoscuți pentru nocivitatea lor. Evident că o posibilitate de contracarare a poluării mediului constă în conversia chimică a acestor oxizi. Cea mai simplă transformare este descompunerea, ca în exemplul următor:

$$\underbrace{N_2O}_{S_1} \rightleftharpoons \underbrace{N_2 + 1/2O_2}_{S_2}$$

Sigur că ne interesează ca această transformare să se desfășoare în cele mai eficiente condiții, pentru a obține rezultatul dorit - controlul poluării.

In termenii cei mai generali, o transformare chimică presupune ruperea unor legături și formarea altora noi sau, altfel privit, transformarea unui sistem chimic în altul. Așa cum se cunoaște, în studiul sistemelor chimice suntem interesați în două aspecte: dacă poate avea loc transformarea chimică a sistemului, adică $S_1 \rightarrow S_2$, iar odată satisfacută prima condiție, cât de departe merge această transformare sau cât de repede se atinge echilibrul chimic.

Răspunsul la primul aspect îl dă termodinamica prin determinarea modificării de energie liberă Gibbs care are loc la trecerea de la un sistem la altul, adică dacă se respectă condiția $\Delta G \leq 0$. In schimb, răspunsul la cel de-al doilea aspect nu îl poate da termodinamica, întrucât conform unui principiu fundamental al acesteia modificările de energie liberă Gibbs G,

Scanned with OKEN Scanner

entalpie H şi entropie S nu depind de calea urmată de la starea iniţială S_1 la starea finală S_2. In acest caz trebuie să apelăm la cinetica chimică pentru că, aşa cum se cunoaşte, parametrii cinetici - coeficientul de viteză k, energia de activare E şi ordinul de reacţie - depind de calea urmată. Figura de mai jos ilustrează sugestiv această afirmaţie.

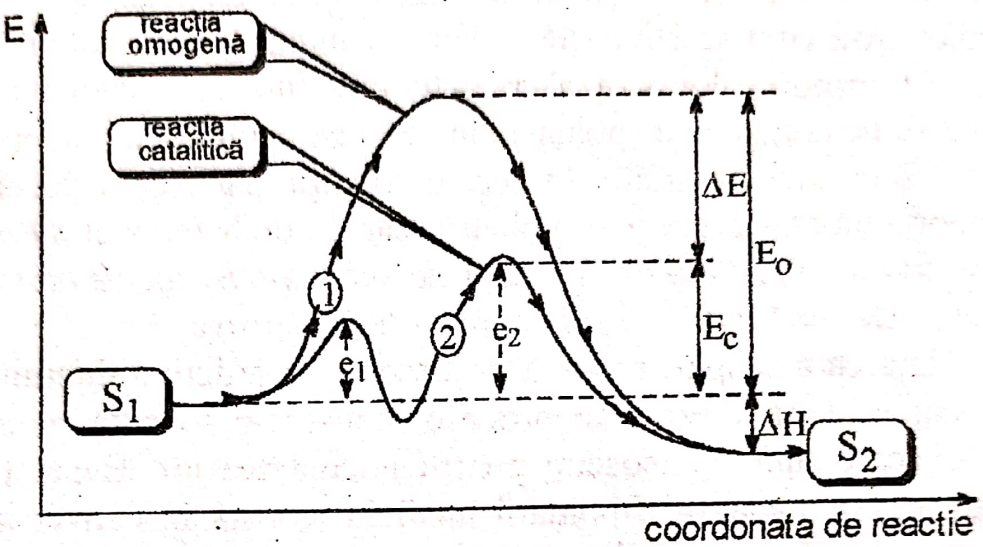


Fig. 1.1. Căile energetice pentru aceeaşi reacţie decurgând în prezenţa sau în absenţa unui catalizator.

Pentru ca transformarea chimică să aibă loc trebuie îndeplinite o serie de condiţii: moleculele să se ciocnească, să posede un anumit conţinut energetic minim - cunoscut şi ca ***energie de activare*** E_a, să se găsească într-o orientare favorabilă etc. Fiecare condiţie are rolul ei, însă cea mai importantă rămâne activarea moleculelor pentru că, pe de o parte, aici putem interveni, iar pe de altă parte, aici apare diferenţa esenţială între procesele catalitice şi cele necatalitice.

Aşa cum am mai spus, transformarea chimică presupune o redistribuire de legături, deci este necesar un aport energetic pentru ruperea şi formarea legăturilor chimice. Calea obişnuită, şi acesta este cazul proceselor necatalitice (uneori acestora li se mai spune şi procese omogene; a nu se confunda cu cataliza omogenă), constă în activarea moleculelor numai pe seama temperaturii. La o temperatură dată există un echilibru între moleculele activate capabile să depăşească o barieră energetică (E_a, v. fig.1.1, curba 1) şi moleculele cu un conţinut energetic mai mic decât energia de activare.

O dată cu creşterea temperaturii, acest echilibru este deplasat în favoarea moleculelor activate şi astfel se explică creşterea vitezei de reacţie pe seama creşterii temperaturii. Pentru reacţia noastră, ruta (1) ar putea fi descrisă astfel:

$$N_2O \underset{}{\overset{E_0}{\rightleftharpoons}} \underbrace{N_2O^*}_{\text{complex activat}} \rightleftharpoons N_2 + 1/2O_2$$

Desigur, ne putem pune întrebarea dacă nu există şi o altă posibilitate de a creşte viteza de reacţie, deoarece nu întotdeauna putem apela la creşterea temperaturii, fie datorită unor consumuri energetice prea mari ce vor face procesul nerentabil, fie datorită faptului că prin creşterea temperaturii putem intensifica o serie de reacţii secundare sau procese nedorite. Deoarece nu se poate discuta despre o transformare chimică fără a implica energia, rezultă că această posibilitate nu poate consta decât în găsirea unei alte căi de desfăşurare a reacţiei dorite, care să necesite o energie de activare mai mică.

Si într-adevăr, acesta este modul de acţiune al catalizatorilor, care au capacitatea de a deschide noi rute de reacţie prin "împărţirea" procesului în stadii ce necesită energii de activare mai mici. Aşa este cazul rutei (2) din figura 1.1, unde spre exemplificare, catalizatorul interacţionând cu reactanţii "împarte" procesul în două etape care au bariere energetice mult mai mici, e_1 şi respectiv e_2. Pentru exemplul nostru am putea presupune, într-o manieră simplificată, următoarele stadii:

$$N_2O + [\text{catalizator}] \overset{e_1}{\rightleftharpoons} N_2O[\text{catalizator}]$$
$$N_2O[\text{catalizator}] \overset{e_2}{\rightleftharpoons} [N_2 + 1/2O_2][\text{catalizator}]$$
$$[N_2 + 1/2O_2][\text{catalizator}] \rightleftharpoons N_2 + 1/2O_2 + [\text{catalizator}]$$

Deoarece e_2 este cea mai mare barieră energetică din ruta (2), se consideră că ea reprezintă energia de activare a reacţiei catalizate E_c. Comparativ cu reacţia necatalizată, la aceeaşi temperatură, de această dată mult mai numeroase vor fi moleculele care au un conţinut energetic suficient de a depăşi noua barieră şi astfel mult mai multe molecule se vor transforma, deci viteza de reacţie a crescut prin introducerea catalizatorului.

Pentru reacţia prezentată ca exemplu bariera energetică, adică energia de activare pentru reacţia necatalitică, are valoarea de 245 $kJ.mol^{-1}$. Insă, dacă în sistem se introduce platină fin divizată, măsurătorile cinetice arată că reacţia de descompunere are nevoie de o energie de activare de

Scanned with OKEN Scanner

numai 134 kJ.mol^{-1}. Asemănător, aurul coboară energia de activare a descompunerii protoxidului de azot la 121 kJ.mol^{-1}. Să vedem care sunt efectele coborârii nivelului energiei de activare.

Aşa cum se cunoaşte, efectul accelerator al unui catalizator se măsoară prin ***activitatea*** sa (să o notăm prin $\mathcal{A}$, de exemplu) care se defineşte ca raportul constantelor de viteză ale reacţiei catalizate k_c şi a celei necatalizate k_0. Pentru o temperatură dată, dacă se admite că în relaţia Arrhenius, care exprimă dependenţa vitezei de temperatură:

$$k_r = A.e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

factorul preexponenţial are aceeaşi valoare în ambele situaţii, atunci activitatea unui catalizator va fi:

$$\mathcal{A} = \frac{k_c}{k_0} = \frac{e^{-\frac{E_c}{RT}}}{e^{-\frac{E_0}{RT}}} = e^{\frac{E_0 - E_c}{RT}} = e^{\Delta E/RT}$$

Prin urmare, pentru exemplul considerat, dacă vom compara viteza descompunerii oxidului la 300°C în absenţa catalizatorului, cu aceea în prezenţa platinei, la aceeaşi temperatură, rezultă pentru activitatea catalizatorului:

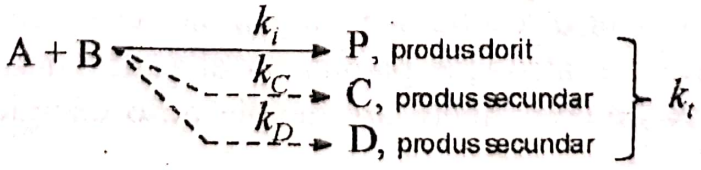
$$\mathcal{A} = e^{(245-134).1000/8,314.573} = 1,33x10^{10}$$

Deci, la aceeaşi temperatură, reacţia catalitică decurge cu o viteză de $1,33x10^{10}$ ori mai mare decât reacţia necatalitică, datorita unei descreşteri substanţiale a energiei de activare. In acelaşi timp, dacă la aceeaşi temperatură se compară activitatea catalitică a aurului cu cea corespunzătoare platinei:

$$\mathcal{A} = e^{(134-121).1000/8,314.573} = 15,32$$

putem remarca faptul că aurul este de aproximativ 15 ori mai activ.

Mai trebuie notat încă un aspect şi anume că acţiunea catalizatorilor nu se rezumă numai la intensificarea vitezei de reacţie, ci şi la dirijarea reactanţilor spre un anumit produs. Intr-adevăr, o altă proprietate deosebită a catalizatorilor este ***selectivitatea***, care se poate defini ca abilitatea unui catalizator de a dirija transformarea reactanţilor preferenţial după o direcţie anumită, dintre mai multe direcţii termodinamic posibile:



Scanned with OKEN Scanner

Cantitativ, selectivitatea (S) se poate exprima, fie prin raportul dintre viteza reacției de formare a produsului dorit (k_i) și viteza globală de transformare chimică în toate modurile ale reactanților inițiali (k_t):

$$S = k_i/k_t$$

fie prin raportul dintre numărul de moli de reactanți convertiți la produsul dorit și numărul total de moli de reactanți convertiți după toate reacțiile.

Ca exemplu vom alege transformarea chimică a unui alt oxid de azot - NO. Pentru protecția mediului față de acest oxid s-a ales reducerea cu hidrogen. In principiu, trei reacții pot avea loc:

$$NO + H_2 \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + H_2O \qquad (I)$$

$$NO + 5/2\, H_2 \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (II)$$

$$2\, NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O \qquad (III)$$

Sigur că pentru o protecție adevărată este de preferat reacția (I) care conduce la azot elementar și apă, ambele inofensive. In consecință au fost testați numeroși catalizatori, însă cele mai bune rezultate s-au obținut cu metalele nobile (platina, paladiu, rhodiu și ruteniu). Dintre aceștia, în aceleași condiții, rhodiul și ruteniul sunt cei mai selectivi pentru reacția (I), în timp ce platina și paladiul au o selectivitate mai redusă, permițând și formarea unor cantități semnificative de amoniac. In toate cazurile protoxidul de azot rezultă doar în urme.

Așadar, exemplele de mai sus au avut rolul de a evidenția modul de acțiune a catalizatorilor în reacțiile chimice, reamintim: ***reacțiile catalitice decurg printr-o nouă cale mai favorabilă energetic***, însă în același timp se poate intui că metodele catalitice sunt extrem de atractive pentru un control eficient al poluării. In continuare, ne propunem ca ceea ce a reprezentat intuiție să devină realitate, adică după ce vom revedea câteva noțiuni de bază ale catalizei, să trecem în revistă progresele realizate în protecția mediului bazate tocmai pe aplicațiile catalizei.

Totuși, înaintea acestor discuții, pentru a fixa mai bine cadrul acestei lucrari, trebuie să mai abordam un aspect, cel referitor la clasificarea sistemelor catalitice. Dacă se ține cont de modul de acțiune al catalizatorilor, v. cele de mai sus, sigur că nu putem face o discriminare între procesele catalitice. Din acest motiv, metoda cea mai răspândită de a clasifica sistemele catalitice se bazează pe criteriul fazelor. In funcție de fazele implicate in sistem, vom distinge două categorii mari de sisteme catalitice:

Scanned with OKEN Scanner

a) *sisteme catalitice omogene*, în care atât catalizatorul cât şi reactanţii se găsesc în aceeaşi fază, de regulă în soluţii omogene lichide;
b) *sisteme catalitice eterogene*, în care reactanţii şi catalizatorul se găsesc în faze diferite. Iată câteva combinaţii de faze întâlnite frecvent în procesele catalitice eterogene:

Tabel 1.1. Combinaţii de faze în cataliza eterogenă

Catalizator	Reactant	Exemplu
Lichid	Gaz	polimerizarea alchenelor sub acţiunea acidului fosforic
Solid	Lichid	descompunerea apei oxigenate în prezenţă de zeolit TS-1
Solid	Gaz	reducerea oxizilor de azot în prezenţa platinei pe suport
Solid	Lichid+Gaz	hidrogenarea nitrobenzenului la anilină catalizată de Pd

Există o serie de procese catalitice care nu pot fi încadrate în această clasificare. De exemplu, procesele enzimatice, deşi au la bază acelaşi principiu al catalizei, accelerarea vitezei reacţiei chimice prin deschiderea unei noi rute energetic favorabile, ele ocupă o poziţie intermediară. Enzimele nu pot fi considerate nici catalizatori omogeni, dar nici eterogeni; ele sunt molecule organice complexe (proteine cu mase moleculare mari) care formează sisteme coloidale liofile.

De asemenea, o situaţie particulară prezintă cataliza prin transfer interfazic. Aceasta se realizează în sisteme eterogene (lichid-lichid, lichid-solid etc), însă rolul catalizatorului constă în transportul reactantului dintr-o fază în alta, deci intensificarea vitezei de reacţie nu se realizează prin deschiderea unei noi căi, ci prin omogenizarea sistemului reacţional.

La fel, o situaţie specială apare în cazul fotocatalizei, unde la accelerarea vitezei de reacţie un rol important revine radiaţiilor. .

❖ ❖
❖

Tinând cont de incidenţa sistemelor catalitice aplicate în protecţia mediului, *în această lucrare atenţia noastră se va focaliza în mod deosebit asupra catalizei eterogene*. Până în prezent, cele mai importante realizări în protecţia mediului au fost obţinute aplicând cataliza eterogenă. *Într-o măsură mai mică se va discuta despre* ***fotocataliză***, care înregistrează şi ea în ultimul timp progrese semnificative în ce priveşte aplicaţiile în domeniul protecţiei mediului.

Scanned with OKEN Scanner

1.2. CATALIZA ETEROGENA

1.2.1 Clasificarea catalizatorilor solizi

In capitolul anterior s-a subliniat faptul că, principial, cataliza este un fenomen chimic. Prin urmare, capacitatea unei substanţe de a acţiona în calitate de catalizator într-un sistem chimic va depinde de natura sa chimică. Putem merge mai departe cu această idee şi anume, ţinând cont de faptul că aplicaţiile din domeniul protecţiei mediului implică în special catalizatorii solizi, mai mult chiar - cel mai adesea este vorba despre materiale poroase care oferă o suprafaţă de separaţie (interfaţă) cu mediul fluid cu mult mai mare decât suprafaţa geometrică (externă) a particulei de catalizator, înseamnă că proprietăţile catalitice vor depinde atât de proprietăţile chimice "în masă" ale corpului solid, cât şi de proprietăţile chimice ale suprafeţei catalizatorului. Deoarece fenomenul catalitic are loc la interfaţa solid-fluid, putem anticipa rolul extraordinar ce revine acesteia, cât şi faptul că în prepararea catalizatorilor o atenţie deosebită este acordată formării structurilor poroase, respectiv a interfeţelor.

Aşadar, în abordarea fenomenului catalitic, în prezenţa corpurilor solide, va trebui să avem în vedere trei aspecte majore: natura corpului solid, structura fină a suprafeţei şi structura poroasă a catalizatorului.

In cataliza eterogenă, în particular - aplicaţiile ei în protecţia mediului, vom întâlni o mare varietate de materiale. Sigur că se impune clasificarea lor pentru o mai uşoară orientare în această varietate. Cea mai simplă clasificare va ţine cont de natura chimică a materialului activ şi pe acest principiu distingem două clase mari de catalizatori (tabel 1.2):

Tabel 1.2. Clasificarea catalizatorilor eterogeni

Clasa		Criterii suplimentare	Exemple
Metalici:	metale monolite	a1, b1	Pt, Pd, Ni, Cu, Ag
	aliaje		Pt-Rh
	metale scheletate		Ni-, Co-Raney
	metale coloidale		Pt, Au
Nemetalici:	oxizi	a2. a4, b1, b2	NiO, ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2 V_2O_3
	acizi	a3, b2	H_3PO_4, $H_3PW_{12}O_{40}$
	baze	a3, b2	NaOH, KOH
	săruri	a2, b1, b2	WS_2, $CoMoO_4$, $Cu_2Cr_2O_4$
	complecşi	a2, b1	Co-, Cu-ftalocianine

Scanned with OKEN Scanner

Uneori, în vederea unei caracterizări mai largi a catalizatorilor, se introduc o serie de criterii suplimentare:

- conductibilitatea electrică, se disting:
  1. conductori electronici - metale
  2. conductori electronici - semiconductori: oxizi, sulfuri,
  3. conductori ionici - acizi, baze etc.,
  4. izolatori - oxizi etc.;
- mecanismul reacţiilor:

1. catalizatori redox - catalizatorii din această grupă produc radicali liberi (metale, oxizi semiconductori, sulfuri metalice, unii complecşi), fiind activi în special în reacţiile de oxidare şi reducere;

2. catalizatori acido-bazici - activează reacţiile ionice (oxizi, acizi, baze, săruri).

Deseori referirile la anumite materiale catalitice se fac ţinând cont de anumite caracteristici tehnologice. In consecinţă, există şi clasificări ce au în vedere astfel de criterii, cum ar fi:

a) compoziţia fazei active:
   - catalizatori simpli - conţin o singură componentă activă;
   - catalizatori promotaţi - conţin pe lângă substanţa activă de bază şi o altă componentă care nu are activitate catalitică individuală, însă introdusă în compoziţia catalizatorului are ca efect îmbunătăţirea proprietăţilor catalitice (activitate, selectivitate, durata de funcţionare etc.);
   - catalizatori coactivaţi - conţin pe lângă substanţa activă de bază şi o cantitate mică dintr-o altă componentă, care de această dată posedă activitate catalitică proprie, însă luate împreună conferă materialului catalitic proprietăţi superioare componentelor individuale.

b) tehnologia de fabricare a catalizatorilor:
   - catalizatori obţinuţi prin precipitare (săruri, acizi etc. ca precipitate cristaline sau amorfe - geluri, flocoane);
   - catalizatori pe suport (diverse componente active: metale, oxizi etc. depuse pe un suport inert sau activ catalitic);
   - catalizatori scheletaţi (Raney);
   - catalizatori naturali (zeoliţi, silicaţi ...) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste clasificări sunt utilizate curent deoarece ele oferă informații generale despre catalizatori, astfel că încadrarea unui material catalitic oarecare într-o anumită clasă constituie deja un prim pas în cunoașterea lui.

1.2.2. Etapele proceselor catalitice eterogene

In cazul cel mai general, procesele catalitice eterogene se desfășoară parcurgând etape prezentate în figura 1.2.

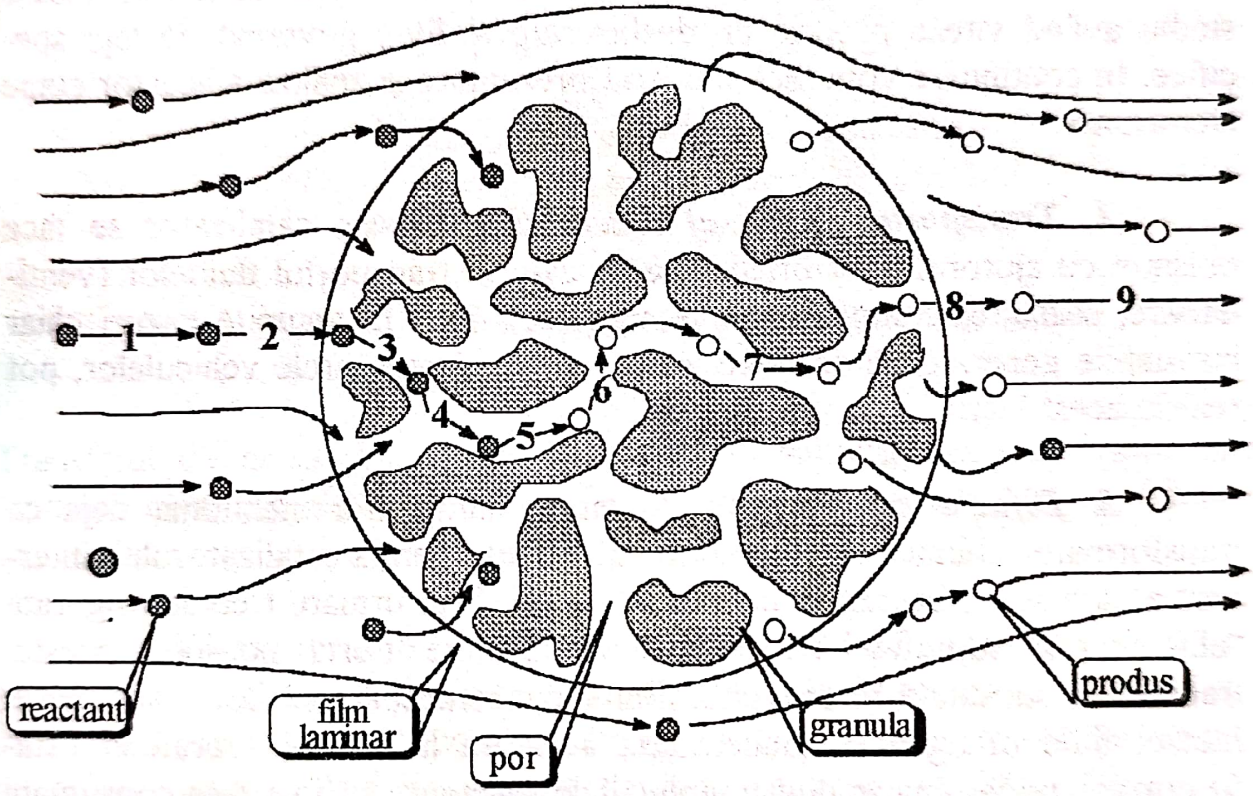


Fig 1.2. Etapele elementare ale proceselor catalitice eterogene
1-transportul forțat al reactanților peste catalizator; 2-difuzia prin stratul limită; 3-difuzia prin pori; 4-adsorbția reactanților la interfață; 5-transformarea chimică; 6-desorbția produselor; 7-difuzia produselor prin pori; 8-difuzia produselor prin filmul laminar; 9-evacuarea produselor și a reactanților neconvertiți din stratul catalitic; *granula de catalizator este prezentată în secțiune*

Anterior se arăta că pentru a avea loc cataliza trebuie să existe o interacțiune între reactant și corpul solid la nivelul interfeței. Prin urmare, mai întâi este necesară alimentarea cu reactanți (**1**) și apoi penetrarea (difuzia) lor în sistemul de pori al corpului solid (**2** și **3**) pentru a avea acces

Scanned with OKEN Scanner

la interfață. Interacțiunea dintre reactanți și corpul solid, conducând la transformarea chimică a reactanților în produse (5), implică modificări chimice ale suprafeței și mai puțin modificări în masă. Pentru a avea loc acest gen de interacțiune, trebuie ca mai întâi reactanții să fie "adsorbiți" (4) în condiții de modificare a proprietăților chimice și fizice. In continuare, pentru o utilizare eficientă a catalizatorului, trebuie ca produsele formate să fie desorbite (6) și evacuate din sistemul de pori (7 și 8), pentru a asigura un flux constant de reactanți. Deci, iată că procesele catalitice eterogene sunt destul de complexe și implică o serie de stadii în derularea lor, fiecare stadiu având viteza proprie de desfășurare și fiind guvernat de legi specifice. In continuare vom face o scurtă prezentare și analiză a acestor etape elementare.

1. Transportul forțat al reactanților peste catalizator se face obișnuit cu ajutorul unor utilaje specializate în transportul fluidelor (ventilatoare, suflante, compresoare, pompe etc), însă în anumite cazuri chiar instalațiile generatoare de noxe, ca de exemplu motoarele vehiculelor, pot realiza acest lucru.

2. Difuzia externă (sau extragranulară). S-a menționat deja că transformarea chimică este condiționată de intervenția catalizatorului, intervenție care se realizează la nivelul interfeței. Prin urmare trebuie asigurată "alimentarea" suprafeței cu moleculele reactante. Forța motrice a acestui transfer de substanță în diferența dintre concentrația speciilor reactante în mediul fluid omogen și concentrația acestora la nivelul suprafeței catalizatorului, unde o parte dintre moleculele reactante au fost deja consumate în transformarea chimică.

In regim granula de catalizator este înconjurată de un film laminar, mai mult sau mai puțin gros, alcătuit din molecule de reactanți, produse și diluanți, ca rezultat al forțelor de atracție exercitate de solid. In consecință, pentru a avea acces la suprafața catalitică, moleculele reactante trebuie să străbată mai întâi acest strat, care desigur opune o rezistență la trecerea moleculelor astfel că el provoacă o diminuare a concentrației acestora, cu atât mai mare, cu cât ne apropiem de suprafața exterioară a solidului. Diferențele de concentrație care apar constituie forța motrice a difuziei, cunoscut fiind faptul că difuzia ca fenomen fizic tinde să egalizeze concen-

Scanned with OKEN Scanner

traţiile din mediu. Fluxul de substanţă care străbate filmul laminar este proporţional cu diferenţa de concentraţie (c_0 - c_s), unde c_0 reprezintă concentraţia de reactant în faza fluidă omogenă, iar c_s este concentraţia reactantului la nivelul suprafeţei externe a granulei (v. figura 1.3)

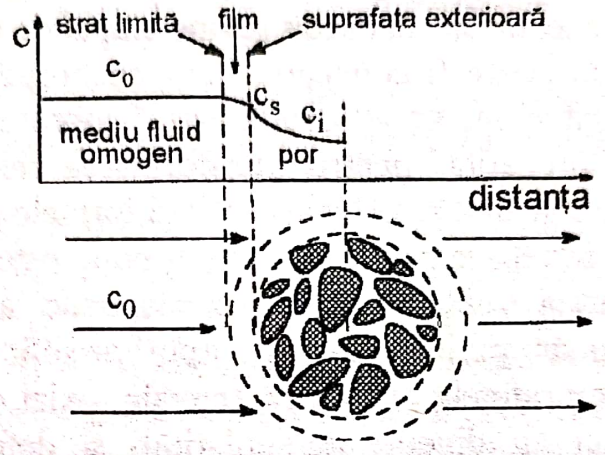


Fig. 1. 3. Reprezentarea gradientului de concentraţie în filmul laminar şi în porii catalizatorului

Transferul de masă din curentul de fluid la suprafaţa granulei este un fenomen complex, determinat atât de difuzia moleculară, cât şi de difuzia convectivă.

*3. **Difuzia internă*** (sau intragranulară). S-a menţionat deja că, între suprafaţa externă a granulelor de catalizator şi suprafaţa internă a porilor, se instituie un gradient de concentraţie (v. figura 1.3) care determină fenomene de difuzie internă. Difuzia internă depinde de raportul dintre diametrul porilor, diametrul moleculelor şi condiţiile termodinamice (presiune, temperatură) şi se poate realiza prin intermediul următoarelor mecanisme: *difuzie moleculară* - când diametrul porilor este mai mare decât drumul liber mijlociu al moleculelor, *difuzie Knudsen* - când diametrul porilor este mai mic decât drumul liber mijlociu al moleculelor şi pereţii au un rol activ în transferul de masă, *difuzie superficială* - când transferul de substanţă are loc pe suprafaţa solidului în condiţii de adsorbţie puternică şi *curgere forţată* - datorită diferenţei de presiune din pori rezultată prin scăderea numărului de molecule de reactant prin reacţie, prin diferenţele între vitezele de difuzie ale diverselor specii şi prin căderea de presiune în stratul

de catalizator. In stabilirea riguroasă a vitezei procesului de difuzie internă va trebui să se țină cont de manifestările concomitente ale diverselor mecanisme de difuzie și respectiv de reacția superficială.

5. Adsorbția. In suita etapelor elementare ce caracterizează procesele catalitice eterogene, un loc deosebit revine etapei de adsorbție deoarece reacția superficială nu poate fi concepută fără adsorbție. Intr-o exprimare mai plastică, am putea spune că adsorbția este "laboratorul" în care molecula reactantă este "pregătită" pentru transformarea chimică. Să urmărim acum condițiile în care se desfășoară adsorbția și formele ei de manifestare.

Sigur, prima întrebare care ne-o putem pune este: De ce se adsorb substanțele pe suprafața solidelor? Pentru a răspunde la această întrebare este necesar să examinăm puțin suprafața corpurilor solide. In condiții obișnuite de preparare, suprafețele cristalelor (metale, oxizi etc.) nu rezultă ca suprafețe perfecte, ci au diverse neregularități și defecte, așa cum se prezintă simplificat în figura 1.4.

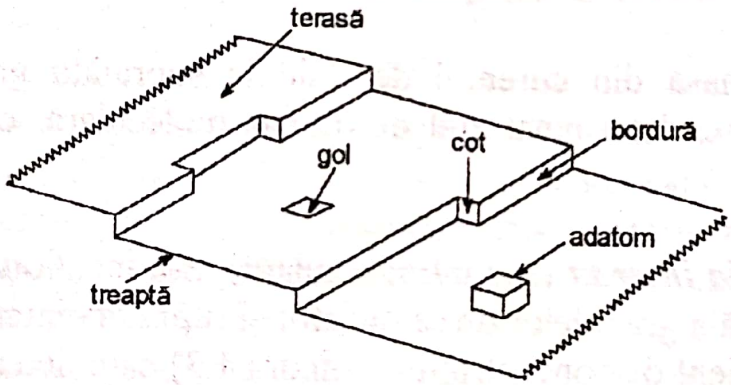


Fig. 1. 4. Reprezentarea schematică a unei suprafețe monocristaline

Studii efectuate pe monocristale pure (metale, oxizi) au arătat că suprafața este constituită din terase, plane de mare densitate atomică delimitate de borduri, cu formare de trepte și coturi. Defectele pot apărea ca locuri goale și ca atomi adsorbiți (adatomi). Așadar, în mod normal suprafețele pot fi privite ca rugoase. De aici, apare ideea că suprafețele solidelor trebuie să prezinte proprietăți diferite față de corpul solid.

Intr-adevăr, așa cum se poate remarca din figura 1.5.*a*, particulele constitutive ale solidului (atomi, ioni) au o comportare diferită la suprafață de cea din interiorul solidului.

Scanned with OKEN Scanner

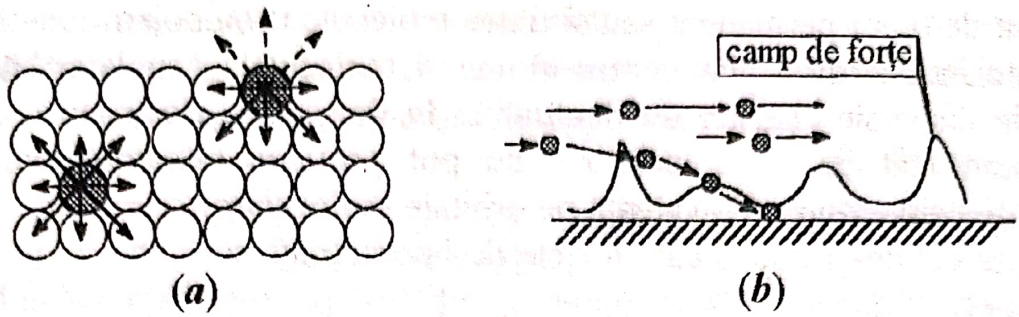


Fig. 1. 5. Reprezentarea simplificată a energiei de suprafață (a) și a interacțiunii particulelor de reactant cu câmpul de forțe (b).

Presupunând că ar fi vorba de atomii legați covalent ai unui cristal, este evident că, în timp ce în "masa" cristalului atomii sunt saturați valențial, cei aflați la suprafață vor avea una sau mai multe valențe libere. Deci atomii de la suprafață sunt într-o situație neobișnuită, numărul lor de coordinare este mai mic decât a celor din interiorul solidului. Putem merge mai departe cu ideea dacă vom lua în considerare vârfurile și muchiile cristalelor, respectiv neregularitățile și defectele (v. fig.1.4), unde nesaturarea particulelor de la suprafață atinge valori și mai mari.

Prin urmare, atomii de la suprafață, mai mult sau mai puțin necoordinați, se caracterizează prin exercitarea unor forțe, din a căror compunere rezultă un câmp de forțe (fig. 1.5.b) sau o energie superficială, cam în modul în care la lichide apare tensiunea superficială. Acest câmp de forțe nu este uniform, nici ca densitate și nici ca distanță la care se poate manifesta. La distanțe mari se manifestă forțe comparabile cu forțele van der Waals, în timp ce la distanță mai mică, și în strânsă dependență de natura particulei constitutive a suprafeței, se pot exercita forțe extrem de puternice, comparabile cu forțele legăturilor chimice.

Particulele din faza fluidă, aflate într-o continuă mișcare, la un moment dat pot intra în câmpul de forțe și ca rezultat al interacțiunilor care apar sunt atrase către suprafața solidului și reținute (*adsorbite*), mai mult sau mai puțin puternic, pe aceasta.

In funcție de natura interacțiunilor se disting două forme de fenomene de adsorbție: adsorbția fizică sau ***fizisorbția*** și adsorbția chimică sau ***chemosorbția***. In primul caz adsorbția la suprafața solidului este datorată forțelor de tip van der Waals, asemătoare celor care se manifestă între molecule în soluție sau care determină abaterea gazelor de la legile gazelor ideale etc. Aceste forțe includ atracții electrostatice între molecule cu

moment de dipol permanent sau/și intre molecule ușor polarizabile în care se poate induce dipol, iar pentru atomii și moleculele nepolarizabile apar forțe de dispersie cauzate de fluctuațiile în densitatea electronică. Aceste forțe sunt atât de slabe încât ele nu pot provoca esențial modificarea distribuției electronilor de valență pe orbitale moleculare.

In cel de-al doilea caz, forțele de interacțiune sunt atât de puternice încât speciile adsorbite sunt puternic reținute pe suprafața solidului, iar distribuția electronilor de valență este afectată, putând-se desface legaturi chimice și forma altele noi. Deci adsorbția are aproape caracterul unei reacții chimice, de unde și denumirea de chemosorbție. Dat fiind faptul că forțele implicate în fizisorbție se pot manifesta la distanțe mai mari, multe procese catalitice s-ar putea explica în ideea că fizisorbția precede chemosorbția, așa cum se ilustrează în exemplul de mai jos.

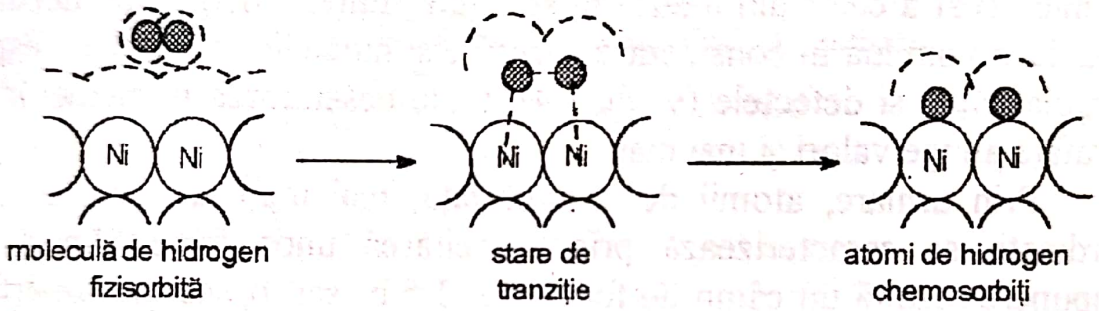


Fig. 1. 6. Chemosorbția unei molecule de hidrogen pe o suprafață de nichel

De notat că pot avea loc și procese de chemosorbție fără scindarea legăturilor chimice. Chiar și în cazul de mai sus, dacă temperatura nu este suficient de înaltă pentru a asigura energia necesară, molecula de hidrogen poate fi chemosorbită pe suprafața nichelului fără scindare în atomi.

Prin urmare, în cataliza eterogenă deseori cele două fenomene de adsorbție se asociază, însă există o serie de criterii (tabel 1.3) care permite diferențierea lor. De amintit că, totuși în practică nu întotdeauna este ușor să se facă distincție între ele.

De multe ori cele două fenomene sunt studiate separat în vederea caracterizării catalizatorului. Prin studii de adsorbție se urmăresc, în principal, câteva obiective esențiale:

- stabilirea unor relații cantitative privind mărimea și taria adsorbției moleculelor pe suprafața solidelor;

Scanned with OKEN Scanner

- stabilirea suprafeței specifice a solidelor;
- stabilirea unei baze pentru analiza cinetică a reacțiilor la interfață;
- investigarea centrelor active în adsorbție și cataliză.

Tabel 1.3. Criterii de diferențiere a celor două fenomene de adsorbție

Criteriul	Chemosorbția	Fizisorbția
Energia de activare, E	de obicei mică sau apropiată de a reacțiilor chimice	nu necesită
Domeniul de temperatură	dependent de E, însă destul descăzut	dependent de punctul de fierbere, obișnuit scăzut
Entalpia de adsorbție	exotermă, semnificativă: 40-800 kJ mol^{-1}	scăzută, 8-20 kJ mol^{-1}
Numărul de straturi adsorbite	1	posibil mai mare de 1
Modificarea proprietăților spectrale	esențial	neglijabil
Reversibilitatea	poat apărea și adsorbții ireversibile (ex. otrăvire)	perfectă
Specificitate	depinde de natura centrelor de adsorbție și adsorbat	nespecifică

In absența unei reacții chimice, între moleculele aflate în faza fluidă și cele adsorbite se stabilește un echilibru dinamic, deci viteza adsorbției va fi egală cu viteza de desorbție. Măsurarea celor două viteze este dificilă, însă se poate măsura cantitatea de substanță adsorbită (volumetric sau gravimetric). Mărimea adsorbției se poate exprima în diverse moduri, dar cel mai frecvent se utilizează *coeficientul de adsorbție* (***a***):

$$a = \frac{m_a}{m}$$

unde m_a reprezintă cantitatea de substanță adsorbită (kg, moli, m^3), iar m este cantitatea de adsorbent (kg).

De multe ori, pentru exprimarea legilor adsorbției se preferă utilizarea unei mărimi adimensionale θ, denumită grad de acoperire (ocupare) și semnificând fracțiunea din suprafață acoperită cu molecule adsorbite:

$$\theta = \frac{a}{a_{sat}}$$

unde a este coeficientul de adsorbție la un moment dat, iar a_{sat} reprezentând coeficientul de adsorbție pentru suprafața complet ocupată.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea adsorbției pentru un anumit sistem adsorbat/adsorbent depinde de parametrii termodinamici:

$$a = f(p,T) \quad \text{sau} \quad \theta = f(p,T)$$

Relația între cantitatea de gaz adsorbită și presiunea la care ea este în echilibru, la temperatura constantă, este cunoscută sub numele de *izotermă de adsorbție*. Ne vom ocupa aici doar de cele mai simple forme ale izotermelor de adsorbție.

In condițiile unei suprafețe ideale, adică centrii de adsorbție au aceleași proprietăți și sunt uniform distribuiți, iar adsorbția este limitată la formarea unui singur strat de grosimea moleculei ce se adsoarbe, la echilibru viteza de adsorbție v_a a adsorbatului A este egală cu cea de desorbție v_d, adică:

$$v_a = v_d$$

$$k_a p_A(1-\theta) = k_d\theta$$

unde k_a și k_d sunt constantele efective de viteză pentru adsorbție și desorbție, θ reprezintă fracțiunea din suprafață ocupată de moleculele de adsorbat, $(1-\theta)$ fracțiunea liberă, iar concentrația substanței care se adsoarbe (adsorbat) este exprimată prin presiunea parțială a acesteia în faza fluidă. Prin rearanjare rezultă:

$$\theta = \frac{k_a p_A}{(k_a p_A + k_d)} = \frac{p_A}{p_A + (k_d / k_a)}$$

una din formele *izotermei Langmuir*. Se preferă ca raportul k_a/k_d să se noteze cu b și atunci izoterma Langmuir devine:

$$\theta = \frac{b.p_A}{b.p_A + 1}$$

Mărimea constantei b, care este proporțională cu constanta de echilibru a procesului adsorbție/desorbție, reflectă tăria adsorbției lui A pe suprafața solidului (cu cât echilibrul este deplasat spre adsorbție, cu atât b este mai mare). In figura 1.7.a este prezentată izoterma Langmuir.

Izoterma Langmuir este aplicabilă atât chemosorbției, cât și fizisorbției - când este vorba doar de formarea unui singur strat adsorbit. Pentru verificarea ei se utilizează forma liniarizată:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b.a_m} + \frac{p}{a_m}$$

care printr-o reprezentare p/a în funcție de p, permite evaluarea mărimilor

a_m şi b din parametrii dreptei (fig. 1.7.b); a_m reprezintă valoarea limită a coeficientului de adsorbţie, când suprafaţa este complet acoperită cu un monostrat.

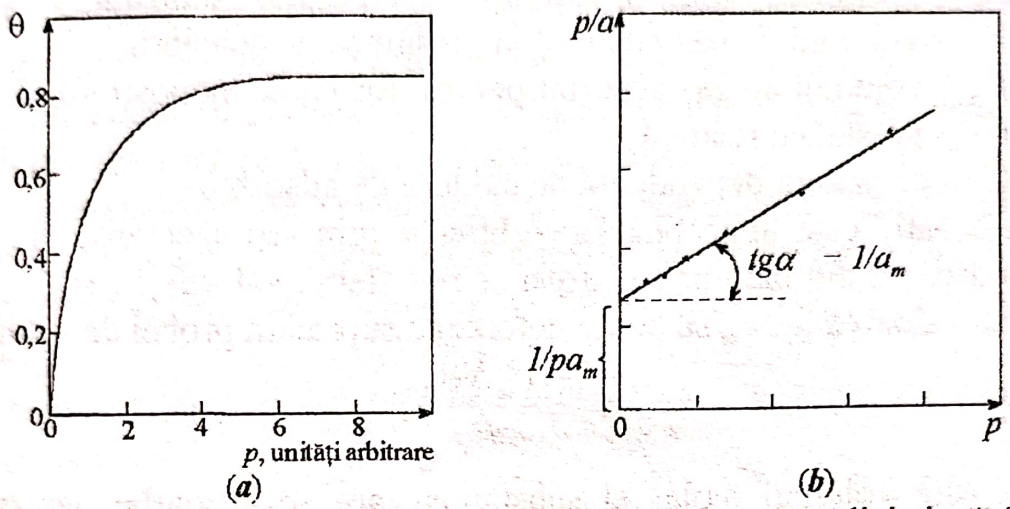


Fig. 1. 7. Izoterma de adsorbţie Langmuir (a) şi reprezentarea liniarizată (b).

Valoarea a_m determinată experimental permite calcularea suprafeţei specifice a solidului A_s. Astfel, dacă adsorbţia se măsoară gravimetric, adică a_m se exprimă în grame de adsorbat per gram solid, suprafaţa specifică va fi:

$$A_s = \frac{a_m}{M} N\sigma_0 10^{-20}$$

inv. 148123

în care: A_s - suprafaţa specifică a solidului, adică suprafaţa care revine unităţii de masă, [m^2g^{-1}]

M - masa moleculară a adsorbatului;

N - numărul lui Avogadro, N = $6{,}02.10^{23}$ molecule per mol;

σ_0- aria ocupată pe suprafaţa solidului de molecula adsorbită;

Bazat pe aceleaşi raţionamente, când două gaze diferite, A şi B, sunt în competiţie pentrtu aceleaşi centre de adsorbţie, fără disociere, se obţin următoarele forme de ecuaţii:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \qquad \text{respectiv } \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

De asemenea, se poate obţine o formă particulară când adsorbţia decurge cu disocierea moleculei.

Izoterma BET este o altă izotermă simplă, deseori utilizată, a cărui ecuaţie este de forma:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0}$$

unde: p - presiunea de echilibru,
p_0 - presiunea vaporilor saturaţi la temperatura utilizată;
V - volumul de gaz adsorbit la presiunea de echilibru,
V_m - volumul de gaz adsorbit pentru formarea monostratului,
p/p_0- presiunea relativă,
C - constantă dependentă de căldura de adsorbţie.

Această ecuaţie este aplicabilă fizisorbţiei şi prin reprezentarea grafică se obţine o dreaptă din parametrii căreia se pot stabili valorile V_m şi C. Având cunoscută valoarea lui V_m se poate determina suprafaţa probei de solid:

$$A_s = \frac{V_m N \sigma_0}{V_0}$$

unde V_0 este volumul molar al substanţei care se adsoarbe, iar σ_0 este suprafaţa proiecţiei moleculei pe suprafaţa solidului; σ_0 este dat în tabele pentru substanţele uzuale (de exemplu, pentru azot este 16,2Å^2, la 77K).

Celalalt fenomen de adsorbţie, chemosorbţia, este strâns legat de structura suprafeţei, iar investigarea acestuia permite obţinerea unor informaţii deosebit de importante privind natura centrelor active şi mecanismul reacţiei la interfaţă. In general, se poate admite că procesul de chemosorbţie poate fi văzut ca o redistribuire a densităţilor electronice, iar în alte situaţii poate fi un transfer efectiv de proton (H^+).

Aşa cum s-a afirmat, chemosorbţia este determinată de natura particulară a suprafeţei. Tinând cont de clasificarea prezentată anterior (v. pg. 7) cele mai importante categorii de solide catalitice sunt reprezentate de metalele tranziţionale, oxizii redox şi materialele acido-bazice.

In cazul metalelor proprietăţile atomilor superficiali nu pot fi separate complet de cele ale atomilor din masă, deoarece electronii de valenţă sunt delocalizaţi şi nu pot fi asociaţi cu un tip particular de atom, fie el la suprafaţă sau în masă, iar în plus, la metalele pure suprafaţa este alcătuită din acelaşi tip de atom. In schimb, în cazul oxizilor redox sau al solidelor acido-bazice, suprafaţa conţine mai mult decât un tip de atom şi astfel prezintă o mare varietate de centri pe care poate avea loc chemosorbţia. Mai mult, natura chimică a acestor centre se poate schimbă fără ca efectele schimbării să se transmită în masa materialului.

Scanned with OKEN Scanner

Majoritatea metalelor catalitic active (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Mo, V, Cu etc) aparţin seriilor tranziţionale a căror elemente se caracterizează prin orbitale *d* (respectiv *f* pentru lantanide) incomplet ocupate cu electroni. Această caracterstică determină proprietăţile chimice ale metalelor: valenţă variabilă, abilitate de a forma combinaţii complexe etc, dar şi proprietăţile fizice: structura cristalelor, proprietăţile magnetice etc. In starea cristalină, o parte din electronii orbitalelor *d* trec în banda de conducţie şi apare astfel posibilitatea unor interacţiuni cu orbitale externe.

Chemosorbţia pe metale implică formarea unor legături care sunt substanţial de natură covalentă. Figura de mai jos ilustrează interacţiunile în cazul chemosorbţiei monoxidului de carbon pe suprafaţa metalelor (Pt, Pd, Fe etc).

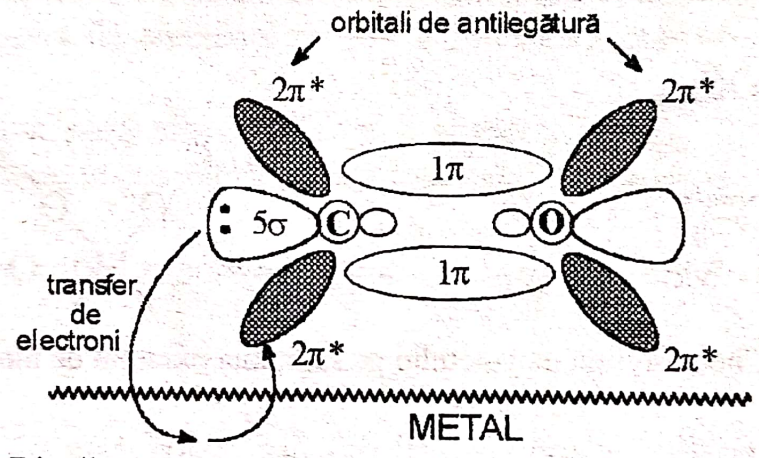


Fig. 1. 8. Distribuţia spaţială a orbitalilor moleculari ai oxidului de carbon chemosorbit pe o suprafaţă metalică.

Energia orbitalului 5σ este scăzută, fapt care sugerează cuplarea acestui orbital ocupat electronic cu nivelele libere din benzile metalului, cu transferul densităţii electronice spre metal. Datorită distribuţiei spaţiale a acestui orbital, el contribuie foarte puţin la densitatea electronică dintre carbon şi oxigen. In consecinţă, transferul densităţii electronice către metal afectează în mică măsură legatura dintre atomii de carbon şi oxigen. Totuşi există o a doua componentă a legării prin chemosorbţie, care depinde de transferul densităţii electronice în sens invers, de la nivelele populate din vecinătatea nivelului Fermi către orbitalii de antilegătură 2π*. Acest transfer slăbeşte legătura dintre atomii de carbon şi oxigen, dar întăreşte legătura carbon-metal prin creşterea densităţii ei.

Scanned with OKEN Scanner

In general, tăria chemosorbţiei moleculare şi tendinţa spre adsorbţia disociativă sunt intensificate de defectele de suprafaţă.

In cazul oxizilor metalici, o categorie importantă o reprezintă oxizii redox, adică materialele oxidice pe a căror suprafaţă se desfăşoară atât procese reductive (câştig de electroni), cât şi procese oxidative (pierdere de electroni). In cea mai simplă manieră de abordare, oxizii metalelor pot fi priviţi ca reţele cristaline cu particule încărcate pozitiv (asociate cationului metalic) şi particule încărcate negativ (asociate oxigenului anionic). Totuşi o serie de oxizi importanţi în cataliza redox au ionii metalici (V, Mo etc.) legaţi de oxigenul anionic prin legături coordinative, astfel că pe suprafeţele lor pot fi prezente legături de tipulV=O, Mo=O ş.a. In consecinţă, aceste centre metalice sunt nesaturate coordinativ, iar în figura 1.9 este prezentat ca exemplu modul în care metanolul este chemosorbit pe suprafaţa oxidului de molibden:

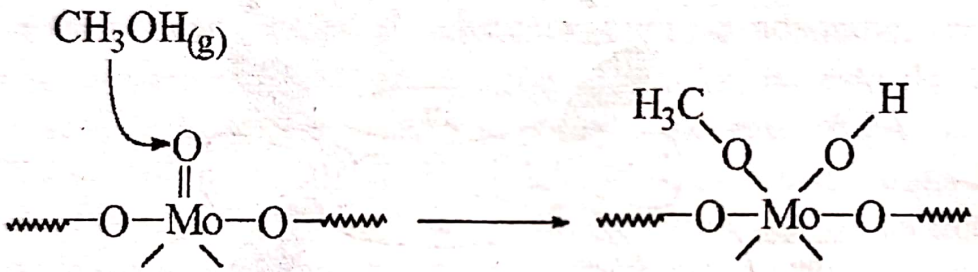


Fig. 1.9. Chemosorbţia metanolului pe suprafaţa oxidului de molibden

Trăsătura caracteristică a comportării oxizilor redox este uşurinţa cu care metalul sau metaloidul din centrul superficial îşi schimbă starea de oxidare (sau sarcina formală). Totuşi, catalizatorul trebuie să-şi conserve electroneutralitatea şi în consecinţă reţeaua cristalină va câştiga sau va pierde oxigen. In multe cazuri oxigenul rezultat din reţea serveşte ca sursă în diverse oxidări selective. Locul vacant va fi ocupat de oxigenul din faza gazoasă.

Oxizii redox sunt activi în conversia hidrocarburilor, care în general sunt chemosorbite disociativ. In cazul monoxidului de carbon, chemosorbţia este moleculară, deoarece densitatea electronică 5σ este donată spre cationul metalic, însă nu are loc transferul invers sau el este neglijabil. Din acest motiv legătura dintre atomii de carbon şi oxigen nu este slăbită, deci sunt favorizate transformările care conservă această legătură:

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$$

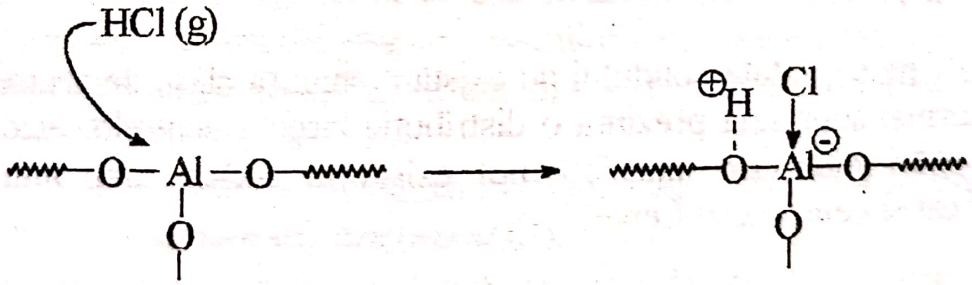
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Spre deosebire de monoxidul de carbon, hidrogenul și apa au tendința de a se chemosorbi disociativ pe majoritatea oxizilor redox ai metalelor tranziționale.

O altă categorie de oxizi se caracterizează prin manifestarea unor proprietăți acido-bazice pe suprafața lor. Se definesc ca centre acide Brönsted, centrele de pe suprafața catalizatorului care sunt capabile de a transfera un proton de la solid la molecula adsorbită. In acest mod se generează un ion și apare o interacțiune ion-dipol cu solidul. Centrul acid Lewis este capabil de a accepta o pereche de electroni de la molecula adsorbită și se formează astfel o legătură coordinativă cu suprafața. Aceste definiții explică modul sum se desfășoară chemosorbția pe oxizii acido-bazici și tipul de legături de chemosorbție. Menționăm că reacțiile redox, care decurg prin transfer incomplet de electroni nu pot fi privite ca interacțiuni acido-bazice Lewis.

In formă pură silicea (SiO_2) și alumina (Al_2O_3) posedă o aciditate slabă a suprafeței, in principal datorată hidroxililor terminali:

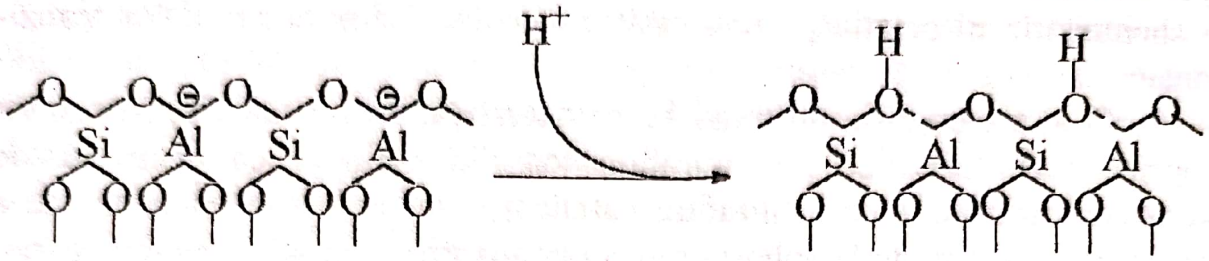
Se poate obține o aciditate Brönsted mai puternică prin tratarea suprafeței cu derivați de clor sau fluor:



O aciditate mult mai bine dezvoltată apare în cazul aluminosilicaților, în particular în zeoliții sintetici.

Centrele acide Brönsted în solide pot fi generate atunci când un cation trivalent este tetracoordinat cu oxigen. Cel mai simplu caz este al aluminiului (ca în zeoliți). Când toți anionii de oxigen tetraedrici sunt legați între doi cationi, atunci apar sarcini negative create de cationii cu sarcina mai mare de 4. Sarcinile negative ale rețelei polimerice a oxidului pot fi

compensate prin protoni și astfel se formează grupe silanolice, care pot fi reprezentate după cum urmează:



Grupele hidroxilice de la suprafața solidului pot fi mai ușor sau mai greu ionizabile, deci apar centre acide de tărie diferită, în funcție de atomii prezenți în sfera de coordinare.

Calcinarea solidului duce la formarea centrelor acide Lewis prin dehidroxilarea a două centre Brönsted vecine, ca în fig. 1.10.

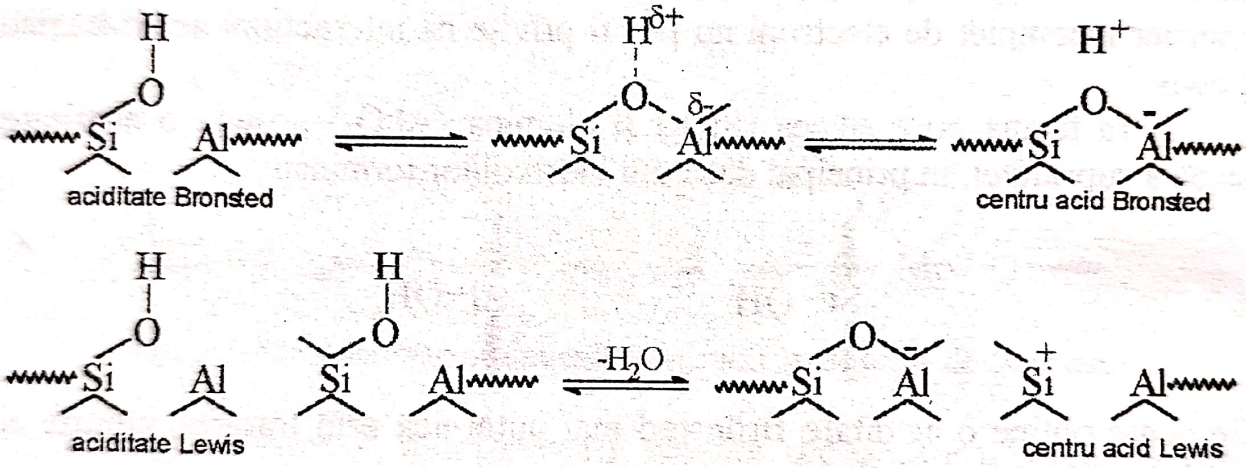


Fig. 1. 10. Aciditatea Brönsted și Lewis în zeoliți

De notat că pe suprafața solidului nu există o singură clasă de centre acide, în mod normal suprafața prezintă o distribuție largă a centrelor acide după tăria lor. Mai mult, pe suprafață pot exista în același timp atât centri Brönsted cât și centri acizi Lewis.

***5. Reacția pe suprafață** (superficială).* Această etapă constituie de fapt esența fenomenului. Moleculele chemosorbite, în noile condiții energetice și sterice, sunt foarte reactive și vor suferi transformarea chimică. Sigur că natura și tăria centrelor active catalitic vor determina atât activitatea, cât și selectivitatea. Uneori, la selectivitate pot contribui și constrângerile spațiale impuse de o anumită structură poroasă.

Spre deosebire de cataliza omogenă, în cataliza eterogenă procesul implică mai multe etape, așa cum se prezintă în figura 1. 11, fiecare etapă fiind caracterizată printr-o viteză proprie.

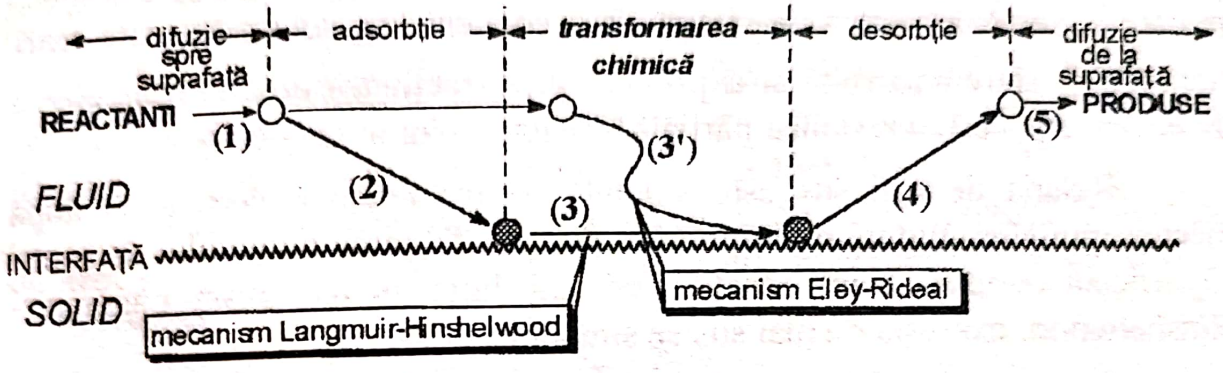


Fig.1.11. Reprezentarea schematică a etapelor care contribuie la viteza proceselor catalitice eterogene

Prin urmare, oricare dintre acestea poate fi determinantă de viteză. In general, ținând cont de natura etapelor elementare, se consideră că există două regimuri limită în care poate decurge reacția catalitică: *regimul cinetic*, când transformarea chimică este etapa cea mai lentă, și regimul difuzional, când etapele de difuzie determină viteza globală a procesului.

In cele ce urmează vom renunța la considerarea limitărilor difuzionale și ne vom ocupa numai de reacția superficială. De notat că reacția superficială nu poate fi separată de adsorbție și desorbție, fapt care imprimă un caracter specific cineticii reacțiilor catalitice eterogene.

Așa cum se poate observa din figura 1. 11, există două tipuri de reacții pe suprafața corpului solid:

- reacția superficială are loc numai între molecule adsorbite pe suprafață - *mecanism Langmuir-Hinshelwood* (3);
- reacția are loc între specii dintre care cel puțin una se află în stare adsorbită - *mecanismul Eley-Rideal* (3').

Dacă vom considera reacția de tip general:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \ldots \longrightarrow \gamma_1 C_1 + \gamma_2 C_2 + \ldots \nu_1 D_1 + \nu_2 D_2 + \ldots$$

în care substanțele A_i reacționează în stare adsorbită, iar substanțele B_j în fază gazoasă (α_i, β_j, γ_m și ν_n fiind coeficienții stoichiometrici, iar C și D produse în stare adsorbită, respectiv neadsorbită), și vom ține cont de

competiţia pentru centrele de chemosorbţie, atunci ecuaţia de viteză va fi de forma:

$$r = k\prod_i \Theta_{A_i}^{\alpha_i} \prod_j p_{B_j}^{\beta_j}$$

în care k - este constanta de viteză, θ_{A_i} - concentraţia substanţei care reacţionează în stare adsorbită şi exprimată prin fracţiunea de centri acoperită de ea, iar p_{B_j} - este presiunea părţială a reactantului în fază de gaz.

Relaţia de mai sus este valabilă pentru reacţiile decurgând după mecanismul Eley-Rideal şi care au loc fără modificarea numărului de centri superficiali ocupaţi. Dacă reacţia decurge după un mecanism Langmuir-Hinshelwood, expresia de mai sus se simplifică:

$$r = k\prod_i \Theta_{A_i}^{\alpha_i}$$

Această relaţie este cunoscută şi sub numele de legea acţiunii suprafeţelor.

Tabel 1.4. Forme particulare ale ecuaţiei de viteză

Tăria adsorbţiei		Condiţia	Ecuaţia de viteză	Ordinul aparent
A	B			
puternică	slabă	$b_Ap_A >> 1 + b_Cp_C$	$r = k$	0
moderată	slab→nulă	$1 + b_Ap_A >> b_Cp_C$	$r = \frac{kb_Ap_A}{1+b_Ap_A}$	$0 < \alpha < 1$
slabă	nulă	$b_Ap_A < 1$	$r = k'p_A = kb_Ap_A$	1
slabă	puternică	$b_Cp_C >> 1 + b_Ap_A$	$r = k'\frac{p_A}{p_C} = k\frac{b_Ap_A}{b_Cp_C}$	1 în raport cu A -1 în raport cu B
slabă	moderată	$1 + b_Cp_C >> b_Ap_A$	$r = k\frac{b_Ap_A}{1+b_Cp_C}$	B frânează reacţia B frânează reacţia
puternică	puternică	$b_Ap_A + b_Cp_C >> 1$	$r = \frac{kb_Ap_A}{b_Ap_A+b_Cp_C}$	B frânează reacţia

Pentru cel mai simplu caz:

$$A \rightleftharpoons C$$

ecuaţia de mai sus devine:

$$r = k\theta_A = \frac{kb_A p_A}{1 + k_A p_A + kb_C p_C}$$

Tinând cont de comportarea reactantului, respectiv a produsului, privind adsorbția, această ecuație poate avea diverse forme simplificate (V. Tabel 1.4). Așa cum se remarcă și din tabel, adsorbția, care nu poate fi separartă de transformarea superficială, joacă un rol foarte important. Dacă produsul de reacție are o capacitate de adsorbție moderată până la puternică, el frânează reacția deoarece blochează centrele active.

Aplicarea modelului Langmuir pentru descompunerea protoxidului de azot (v. pg.1) în prezența platinei a condus experimental la următoarea relație pentru viteză:

$$r = \frac{b_{N_2O} p_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} p_{N_2O} + b_{O_2} p_{O_2}^{1/2}}$$

Desigur că în cazul reacțiilor bimoleculare sau termoleculare atât fenomenele cât și ecuațiile de viteză devin mai complicate datorită intervenției numeroșilor factori, în special comportarea la adsorbție a reactanților și produselor (v. bibliografia recomandată pentru detalierea subiectelor). Dificultățile sporesc la abordarea reacțiilor complexe: reversibile, consecutive, paralele etc.

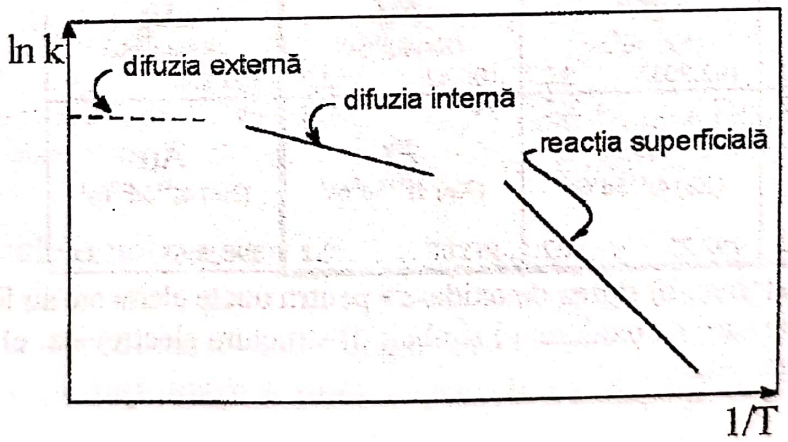


Fig. 1.12. Influența teperaturii asupra vitezei procesului

Influența temperaturii asupra vitezei etapelor elementare determinante este prezentată în figura 1. 12. Se remarcă faptul că reacția superficială este cel mai puternic influențată de temperatură, iar difuzia externă este cel mai puțin influențată.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3. Prepararea materialelor catalitice

Metodele catalitice de protecţie a mediului fac apel la o gama de materiale destul de largă, de la metale simple, la combinaţii chimice complexe. Multe materiale sunt preparate conform procedurilor obişnuite, însă există şi particularităţi în formularea catalizatorilor destinaţi unor aplicaţii în protecţia mediului. Scurta prezentare a celor mai importante materiale catalitice va ţine cont atât de clasificarea generală (v. pg. 7), dar şi de anumite particularităţi legate tocmai de aceste aplicaţii.

Metalele utilizate frecvent în diverse tehnologii de protecţie a mediului fac parte, în principal, din grupa platinei (metalele nobile), v. tabel 1.5, şi doar câteva cum sunt Cu, Ni, Sn etc au fost obiectul unor investigaţii limitate.

Tabel 1.5. Metalele din grupa platinei

Grupa VIII			Grupa I b
26 3, 2 *Fe* (Ar) $3d^6 4s^2$ 55,847 1,8	27 3, 2 *Co* (Ar) $3d^7 4s^2$ 58,9332 1,8	28 3, 2 *Ni* (Ar) $3d^8 4s^2$ 58,69 1,8	29 2, 1 *Cu* (Ar) $3d^{10} 4s^1$ 63,546 1,9
44 8, 4, 3 ***Ru*** (Kr) $4d^7 5s^1$ 101,07 2,2	45 4, 3, 2 ***Rh*** (Kr) $4d^8 5s^1$ 102,9055 2,2	46 4, 2 ***Pd*** (Kr) $4d^{10} 5s^0$ 106,42 2,2	47 1 Ag (Kr) $4d^{10} 5s^1$ 107,868 1,9
77 8, 4,3,2 ***Os*** (Xe) $4f^{14} 5d^6 6s^2$ 190,2 2,2	77 4, 3, 2 ***Ir*** (Xe) $4f^{14} 5d^7 6s^2$ 192,22 2,2	78 4, 2 ***Pt*** (Xe) $4f^{14} 5d^9 6s^1$ 195,08 2,2	79 3, 1 Au (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ 196,9665 2,4

a) numărul atomic; b) starea de oxidare - pentru unele elemente au fost trecute cele mai frecvente stări de oxidare; c) simbol; d) structura electronică; e) masa atomică; f) electronegativitate

In industria protecţiei mediului, cele mai solicitate sunt platina, paladiul şi rhodiul. Aceste metale, alături de celelalte aparţinând grupei platinei (v. tabel 1.5), sunt destul de rare şi de foarte puţine ori se află în depozite concentrate. Cele mai importante depozite din aceste metale sunt concentrate în doar câteva ţări şi ele sunt prezentate în tabelul 1.6. Se consideră că aceste rezerve sunt suficiente pentru următorii 250-400 ani, în condiţiile ritmului

Scanned with OKEN Scanner

actual de consum. De altfel, se apreciază ca o sursă importantă, recuperarea acestor metale din catalizatorii uzaţi.

Tabel 1.6. Principalele rezerve de Pt, Pd şi Rh (tone)

Depozit	*Pt*	*Pd*	*Rh*
Africa de Sud	26 366	19 306	3 175
Canada	85	113	28
Federaţia Rusă	1 418	4 025	170
S.U.A.	198	652	85
Total	**28 067**	**24 096**	**3 458**

In figura 1.12 se prezintă cererea totală pentru cele trei metale în anul 1995, (pentru catalizatori auto, industria chimică, industria electrotehnică, bijuterii etc), respectiv respectiv partea din această cerere solicitată de industria de catalizatori auto.

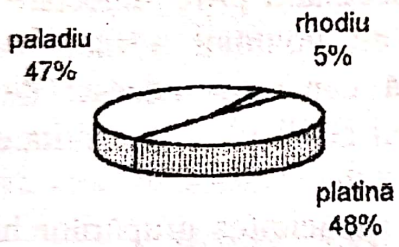


Fig. 1.12.a. Cererea totală pentru metale din grupa platinei; total = 268 *t*

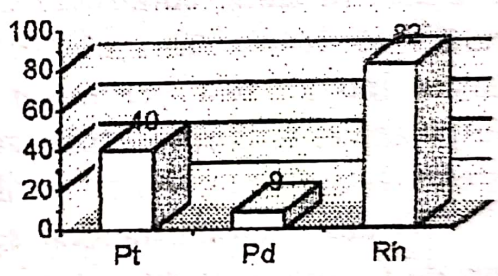


Fig. 1.12.b. Procentul din metalele preţioase folosit în fabricarea catalizatorilor auto.

De regulă, metalele nobile sunt folosite în stare pură şi mai puţin ca aliaje. De asemenea, din cauza preţului ridicat, dar şi al activităţii foarte mari, metalele nobile se folosesc sub formă dispersată în particule foarte fine (cristalite) pe suprafaţa mare a unor suporturi ca Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, zeoliţi etc.

In general, prepararea catalizatorilor metalici dispersaţi pe un suport implică următoarele etape:

a) introducerea precursorului fazei active pe suprafaţa suportului, care de regulă se efectuează în mediu apos;
b) uscarea;
c) calcinarea;

d) reducerea.

Introducerea precursorului catalitic se face utilizând diverse tehnici. Cea mai simplă metodă constă în imersarea suportului într-o soluție apoasă a precursorului catalitic (de exemplu, o soluție apoasă de acid cloroplatinic, H_2PtCl_6), după care se recuperează suportul prin filtrare, se îndepărtează soluția mumă de pe suprafața externă și apoi se aplică etapele (b)-(c), figura 1.13. Această metodă este cunoscută și sub numele de "impregnare" și se caracterizează prin utilizarea soluției în exces.

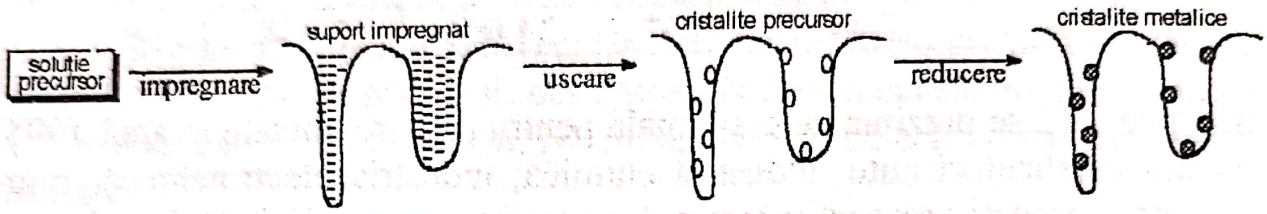


Fig. 1. 13. Etapele preparării catalizatorilor metalici pe suport prin impregnare.

Intr-o altă variantă, cunoscută ca metoda impregnarii prin "umectare incipientă", se corelează cantitatea de soluție cu volumul porilor. Pentru aceasta, într-un test preliminar se determină cantitatea necesar de apă pentru umplerea porilor, după care precursorul se dizolvă în cantitatea de apă echi-valentă cu volumul porilor.

O altă metodă metodă se bazează pe capacitatea grupărilor hidroxilice de pe suprafața suporturilor (alumina, silice etc) de a disocia în apă, după care are loc schimbul ionic cu alți cationi, figura 1.14.

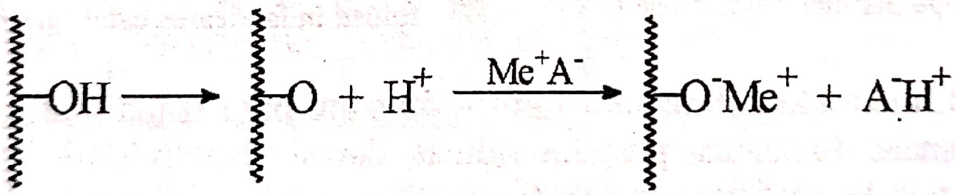


Fig. 1. 14. Impregnare prin metoda schimbului ionic

Această metodă este cunoscută și sub numele de metoda schimbului ionic. Cationii metalici se pot găsi sub forma sărurilor simple discociate în apă sau din combinații complexe (ex., $Pt(NH_3)_2^{2+}$).

Uneori, după impregnare se poate aplica precipitarea precursorului pentru fixarea lui în pori. Astfel, paladiul poate fi introdus în pori ca soluție apoasă de $Pd(NO_3)_2$, apoi are loc precipitarea în pori ca PdO prin modificarea pH-ului (ex., NH_4OH).

Scanned with OKEN Scanner

După introducerea precursorului în pori, urmează etapa de uscare, prin care se îndepărtează excesul de apă și alte specii volatile. Obișnuit uscarea se face în aer, la cca 110°C.

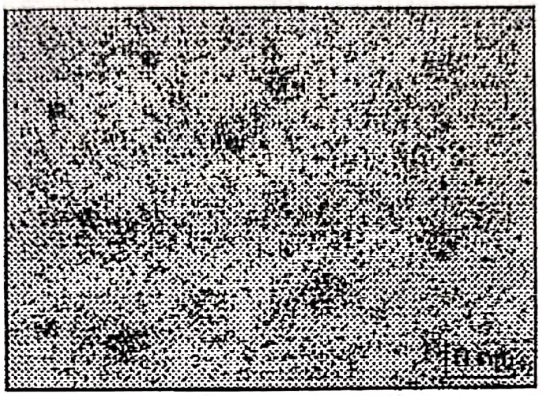


Fig. 1.15. Micrografie electronică a unui catalizator 1%Pt/Al_2O_3.

Dacă precursorul catalitic se descompune ușor, urmează o fază de calcinare la 400-500°C când, cel mai des, rezultă oxidul metalic. Acesta poate fi redus la metal după diverse metode. Exemplu, reducerea directă cu hidrogen:

$$PdO + H_2 \longrightarrow Pd + H_2O$$

Alteori, metalul poate rezulta printr-o oxidare:

$$Rh_2O_3 + H_2S \xrightarrow[\text{precipitare}]{} Rh_2S_3 + H^+$$

$$Rh_2S_3 + O_2 \xrightarrow[\text{oxidare}]{600^oC} Rh + SO_2$$

Foarte avantajoasă este precipitarea speciei catalitice ca metal, prin alegerea adecvată a agentului de reducere:

$$HCOOH + Pd^{2+} \longrightarrow Pd + 2H^+ \; CO_2$$

In figura 1.15 este prezentată micrografia electronică a unui catalizator de platină depusă pe alumină.

Oxizii interesează atât ca suporturi, este vorba de cei care prezintă suprafețe specifice mari, dar și alte proprietați importante ca stabilitate, rezistență mecanică etc, cât și în calitate de componente active (v. Fe_2O_3, V_2O_5 etc).

Alumina, Al_2O_3, este unul dintre oxizii cei mai folosiți ca suport. De notat că există diferite tipuri de alumină, cu diverse structuri cristalografice, suprafețe specifice, distribuții ale porilor și alte proprietăți. Aceste forme și proprietăți depind de metoda de preparare, puritate și tratamentul termic

aplicat. Alumina se prepară prin precipitare cu acizi sau baze din diferite săruri. Pe un domeniu larg de pH se obțin diverși hidrați cristalini (fig. 1.16)

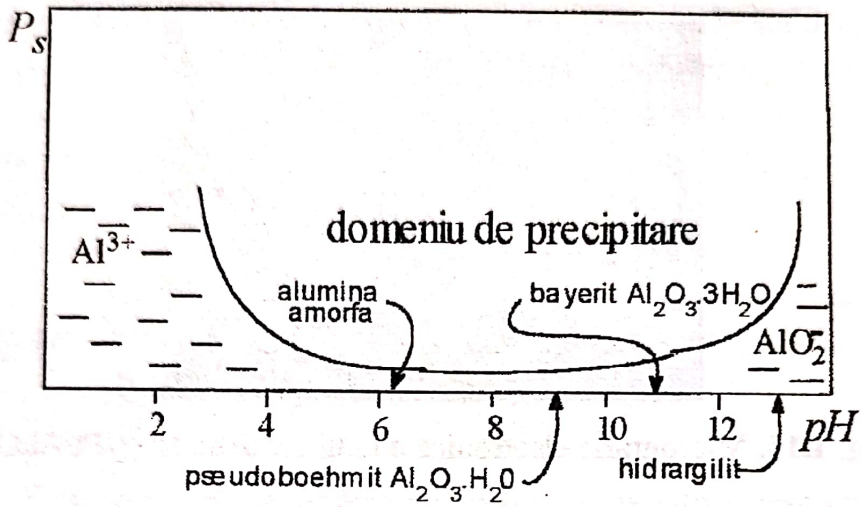


Fig. 1.16. Forme de precipitare ale aluminei

Alumina precipitată este spălată pentru îndepărtarea impurităților și a agentului de precipitare, care ar putea altera proprietățile ei. Apoi, se usucă la 110°C pentru a îndepărta excesul de apă și eventualele volatile. Calcinarea la diferite temperaturi conduce la structuri cristaline ce vor determina proprietățile fizice și chimice:

$$\underset{(monohidrat)}{boehmită} \xrightarrow{500\text{-}850^oC} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{550\text{-}1050^oC} \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050\text{-}1150^oC} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{>1150^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\underset{(trihidrat)}{bayerită} \xrightarrow{300\text{-}500^oC} \eta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{850\text{-}1050^oC} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{>1150^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

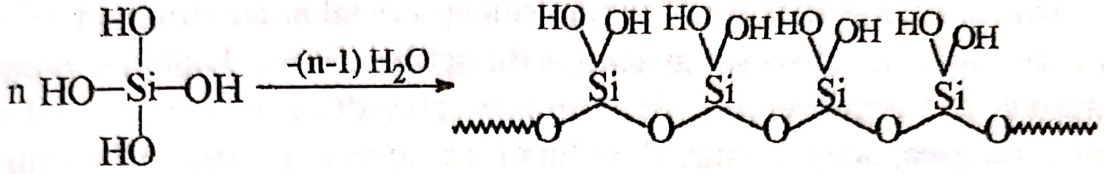
γ-Alumina are o suprafață specifică de 100-200 m^2g^{-1}, însă pe măsură ce alumina este încălzită au loc modificări cristalografice și o dehidratare treptată care determină pierderi în suprafața specifică și hidroxili superficiali (sau aciditate Brönsted). Final, α-alumina are cea mai mică suprafață specifică, 1-5 m^2g^{-1}. Prezența unor impurități poate afecta semnificativ comportarea aluminei. Astfel, micile cantități de Na_2O pot crește sinterizarea aluminei, în timp ce urme de CeO_2, La_2O_3, BaO sau SiO_2 măresc stabilitatea aluminei față de procesul de sinterizare. De notat că alumina este reactivă față de SO_3 formând compuși care alterează suprafața internă.

Scanned with OKEN Scanner

Silicea, SiO_2, se obține în principal din silicatul de sodiu prin tratare cu acizi:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + Na_2SO_4$$

De fapt, mai întâi se obține acidul silicic (reacția de mai sus), care ulterior prin polimerizare:



conduce la gelul de silice. Prin uscarea acestuia rezultă silicea amorfă, cu o mare suprafață specifică 300-400 m^2g^{-1}.

Titania, TiO_2, se prezintă sub două structuri cristaline: anatas și rutil. Pentru suporturile catalitice interesează forma anatas deoarece aceasta posedă o suprafața specifică mai mare (50-80 m^2g^{-1}) decât rutilul (<10 m^2g^{-1}). Din păcate anatasul este stabil termic până la 500°C, după care trece în rutil. Anatasul se obține prin precipitare din soluții de titanat sau prin descompunerea organo-titanaților, urmat de spălare, uscare și o calcinare blândă (300-500°C).

Zirconia, ZrO_2, se obține prin precipitare din zirconați și apoi calcinare. O mare parte din oxidul de zirconiu se utilizează pentru ceramici refractare.

Materiale cristaline microporoase reprezintă o categorie largă de materiale care sunt utilizate în calitate de catalizatori sau suporturi.

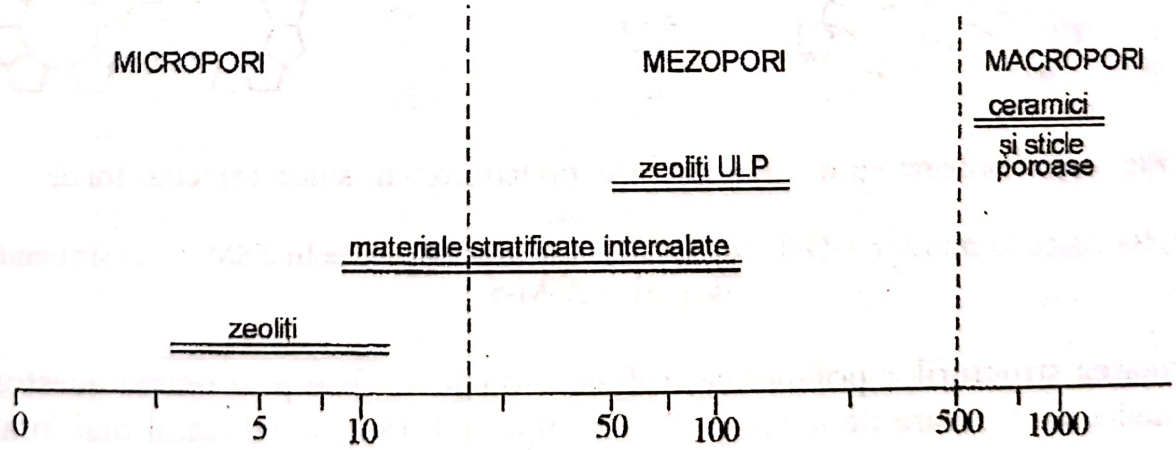


Fig. 1.17. Materiale poroase

Așa cum se arăta la început, materialele poroase oferă suprafețe specifice mari, datorită prezenței porilor. In funcție de diametrul lor, porii se clasifică

în *micropori* ($d < 2$nm), *mezopori* ($2\text{nm} < d < 50$ nm) și *macropori* ($d > 50$ nm), figura 1.17.

Unele materiale sunt complet, microporoase cu pori regulați și uniformi, de exemplu zeoliții și argilele, în timp ce altele au pori neregulați și variabili ca diametru (silicea, alumina, cărbunele activ etc).

Materiale zeolitice sunt aluminosilicați cristalini cu structură poroasă intracristalină deschisă și capacitate de schimb ionic. Unitățile primare constitutive sunt reprezentate de structuri tetraedrice în care siliciul sau aluminiul (adesea aceștia sunt desemnați ca atomi T) sunt localizați în centru, iar cei patru anioni O^{2-} sunt plasați în colțuri, figurile 1.18.a și b.

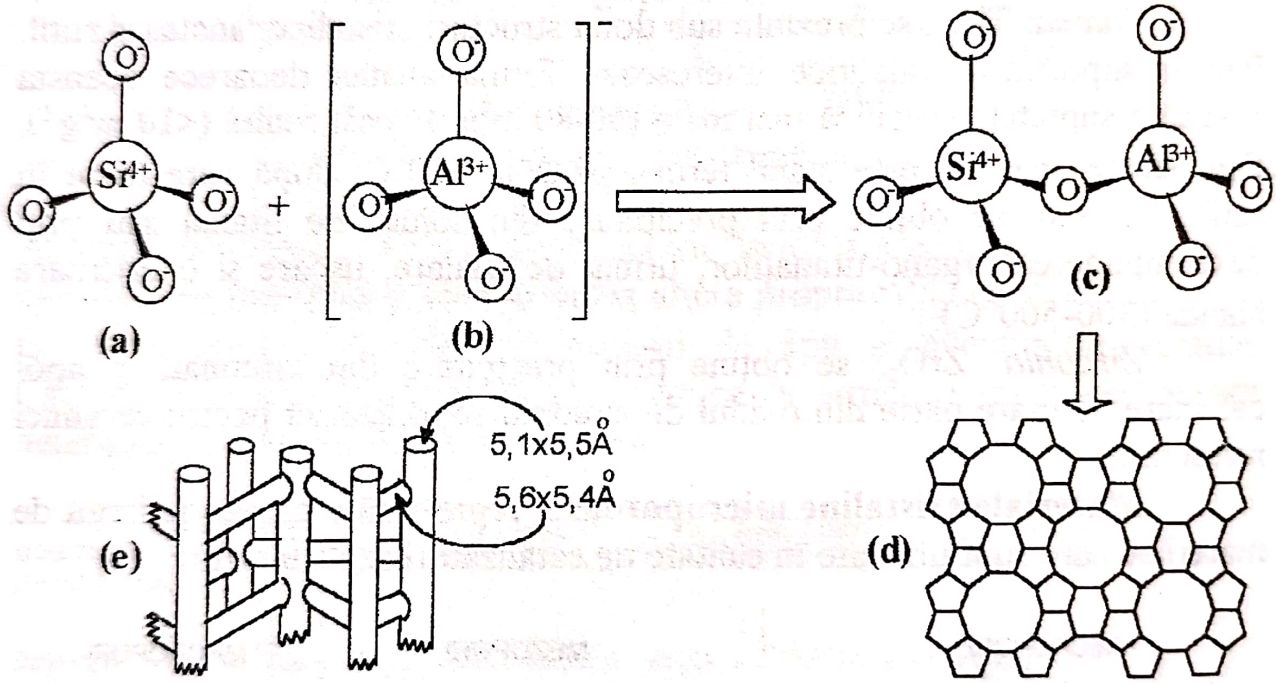


Fig. 1.18. Formarea structurilor zeolitice; (a) tetraedru de silice; (b) tetraedru de alumină;
(c) formarea legăturilor T-O-T: (d) secțiune transversală în zeolit ZSM-5; (e) sistemul de pori al ZSM-5

Formarea structurilor polimerice tridimensionale se face prin unirea acestor tetraedre cu formare de legături T-O-T, figura 1.18.c, conducând mai întâi la așa-numitele *unități secundare de construcție (SBU)*, figura 1.19, care apoi se asamblează în diverse moduri pentru a construi diferite cavități poliedrice și canale; în figura 1.18 se exemplifică cu ajutorul unei binecunoscute structuri: ZSM-5.

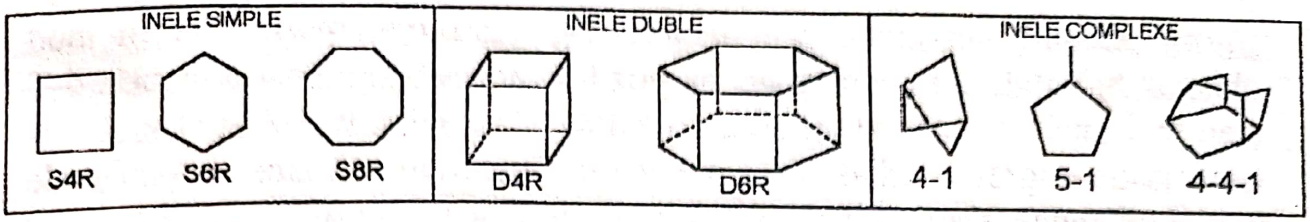


Fig. 1.19. Unităţi secundare de construcţie (SBU)

Legarea poliedrelor se face prin feţe (care acţionează ca ferestre sau inele) şi/sau prin canale dând o reţea intracristalină de pori uniformi. In unele cazuri poliedrele conectate pot crea cavităţi şi canale suplimentare (ex., zeolitul Y). Există o mare varietate de zeoliţi naturali, dar mai ales sintetici, care se pot clasifica după dimensiunile porilor, aşa cum se prezintă în tabelul 1.6; acesta conţine mai multe tipuri de site moleculare.

Tabel 1.6. Principalele caracteristici ale sitelor moleculare.

Tipul de sită moleculară	Tip structural	Mărimea inelului canalelor	Mărimea porilor	Sistemul de canale
Pori mici				
Linde A	LTA	8-8-8	4,1	3D
Erionit	ERI	8-8-8	3,6x5,1	3D
Chabazit	CHA	8-8-8	3,8x3,8	3D
SAPO-34*	CHA	8-8-8	3,8x3,8	3D
Pori medii				
ZSM-5	MFI	10-10-10	5,3x5,6	3D
ZSM-11	MEL	10-10-10	5,3x5,4	3D
Ferrierit	FER	10-8	4,2x5,4	2D
ZSM-22	TON	10	4,4x5,5	1D
SAPO-11*	AEL	10	3,9x6,3	1D
Pori largi				
Faujasit X/Y	FAU	12-12-12	7,4	3D
Mordenit	MOR	12-8	6,5x7,0	2D
Beta	BEA	12-12	7,6x6,4	3D
AlPO-5*	AFI	12	7,3	1D
SAPO-5*	AFI	12	7,3	1D

* materiale nezeolitice

Unirea tetraedrelor de siliciu şi aluminiu are ca efect formarea unei reţele cristaline anionice (v. fig.1.18) care este compensată cu cationi (Na^+, H^+ etc) pentru asigurarea electroneutralităţii. Cationii de compensare sunt plasaţi în canalele intracristaline şi în cavităţile poliedrelor. Cationii care

ocupă pozițiile accesibile prin inelele 8-T (sau mai mari) sunt în mod obișnuit hidratați, iar cei care ocupă pozițiile accesibile numai prin inele 6-T (sau mai mici) în general nu sunt solvatați. Cationii solvatați sunt mobili și capabili de migrări mediate de solvent între centrele anionice accesibile ale rețelei cristaline. Cationii nesolvatați pot migra și ei, dar mult mai lent.

Cationii M_e din soluții (externe) pot difuza în interiorul porilor zeolitului prin ferestrele 8-T (sau mai mari) și astfel se inițiază un proces de schimb ionic cu cei aparținând zeolitului M_i:

$$M_i.zeolit(s) + M_e^+(aq) \rightarrow M_e.zeolit(s) + M_i^+(aq)$$

Cationii accesibili prin ferestrele 6T (sau mai mici) pot fi schimbați numai în condiții energice (temperatură ridicată).

In cele mai multe aplicații zeoliții sunt utilizați ca acizi solizi sau ca suporturi funcționale. Obișnuit aciditatea este introdusă prin schimb ionic cu ioni de amoniu urmată de calcinare:

$$zeol^- Na^+ + NH_4^+ \rightarrow zeol^- NH_4^+ + Na^+$$

$$zeol^- NH_4^+ \xrightarrow{>450^\circ C} zeol^- H^+ + NH_3$$

Protonii din zeoliți sunt, în general, asociați cu centrele anionice, conducând la grupe hidroxil ușor ionizabile cu aciditate Brönsted puternică. Calcinarea zeoliților conduce la formarea centrelor Lewis prin dehidroxilarea a două centre Brönsted vecine (v. figura 1.10, pg. 22). Centrele acide pot fi introduse și de către policationi:

$$zeol^- Na^+ + M(H_2O)^{n+} \rightarrow zeol^- M(H_2O)^{n+} + Na^+$$

$$zeol^- M(H_2O)^{n+} \xrightarrow{>450^\circ C} zeol^- M(OH)^{n-} H^+$$

Tăria acidă a centrelor este influențată de distribuția aluminiului în rețeaua cristalină, cu cât raportul Si/Al este mai mare, cu atât tăria centrelor acide este mare. Raportul Si/Al poate fi controlat în timpul sintezei zeoliților sau prin modificări ulterioare (dealuminare, reinserție de siliciu etc). Dintre modificările post sinteză ale raportului Si/Al, dealuminarea este cea mai importantă și se practică la scară industrială. Prin dealuminare se înțelege scoaterea aluminiului din rețeaua cristalină și acest proces poate fi realizat prin următoarele tehnici: tratare cu abur (cea mai utilizată), tratare cu acizi în soluții diluate, tratare cu agenți complexanți etc. Dealuminarea are efecte multiple: scade capacitatea de schimb ionic, descrește numărul de centre acide, crește tăria acidă medie și crește stabilitatea hidrotermală.

Scanned with OKEN Scanner

Aciditatea poate fi modificată și prin substituție izomorfă cu alți atomi T trivalenți. Astfel pentru zeoliții de tip MFI aciditatea se dispune în următoare ordine, conform cu atomii T: $Al > Ga > Fe >> B$.

Substituțiile izomorfe, ca și schimburile ionice cu ioni ai metalelor tranziționale, pot crea centre redox, astfel că zeoliții vor funcționa ca și catalizatori bifuncționali. De asemenea, bifuncționalitatea poate fi realizată și prin introducerea de metale sau complecși metalici.

O modalitate elegantă de a realiza dispersii înalte ale metalelor are la bază schimbul ionic cu ioni metalici sau complecși ai metalelor, urmat de un proces de reducere:

$$NaZSM5 + Pt(NH_3)_4^{2+} \rightarrow Pt(NH_3)_4^{2+} ZSM5 + 2Na^+$$

$$Pt(NH_3)_4^{2+} ZSM5 + H_2 \rightarrow Pt^0 / H^+ ZSM5 + 4NH_3$$

Pentru anumite metale, obținerea catalizatorului metalic dispersat pe suprafața metalului se poate realiza prin adsorbția complecșilor metalici volatili (ex., $Ru(CO)_5$) urmată de descompunerea lor.

Sinteza zeoliților se face în condiții hidrotermale folosind diverse surse de siliciu: silicat de sodiu, aerogel de silice sau silicați organici, iar ca surse de aluminiu se pot utiliza aluminatul de sodiu, clorura de aluminiu, sulfatul de aluminiu, hidroxid de aluminiu și derivați organici de aluminiu. Pentru reglarea pH-ului se utilizează hidroxidul de sodiu. Există numeroași zeoliți sintetici care necesită în prepararea lor prezența unor agenți organici, cunoscuți ca agenți structuranți sau de orientare. In calitate de agent structurant (*template*) se pot folosi diverse amine, săruri cuaternare de amoniu, alcooli, compuși heterociclici etc. Obișnuit zeoliții cristalizează din geluri alcaline apoase la temperaturi cuprinse între 70 și 250°C, iar în cele mai multe cazuri și sub presiunea autogenă. Pentru substituții izomorfe se utilizează ca surse de elemente diverse săruri metalice.

Astăzi zeoliții cunosc diverse aplicații, cum ar fi: schimbători de ioni în formulele de detergenți, adsorbanți selectivi (site moleculare) pentru separări și uscări, catalizatori în industria petrochimică și chimică, precum și unele utilizări în protecția mediului (separări, adsorbenți, catalizatori etc).

Materiale nezeolitice. Apărută în 1982 această nouă clasă de materiale cristaline microporoase are la bază diverse structuri de alumino-fosfați ($AlPO_4$-n) care au rezultat prin unirea alternantă a tetraedrelor AlO_4 și PO_4. Substituirea în rețeaua cristalină a siliciului și a diferitelor metale

Scanned with OKEN Scanner

trivalente şi divalente sau a unor elemente a condus la diversificarea gamei, prin formarea a noi grupe: SAPO, MeAPO etc, figura 1.20.

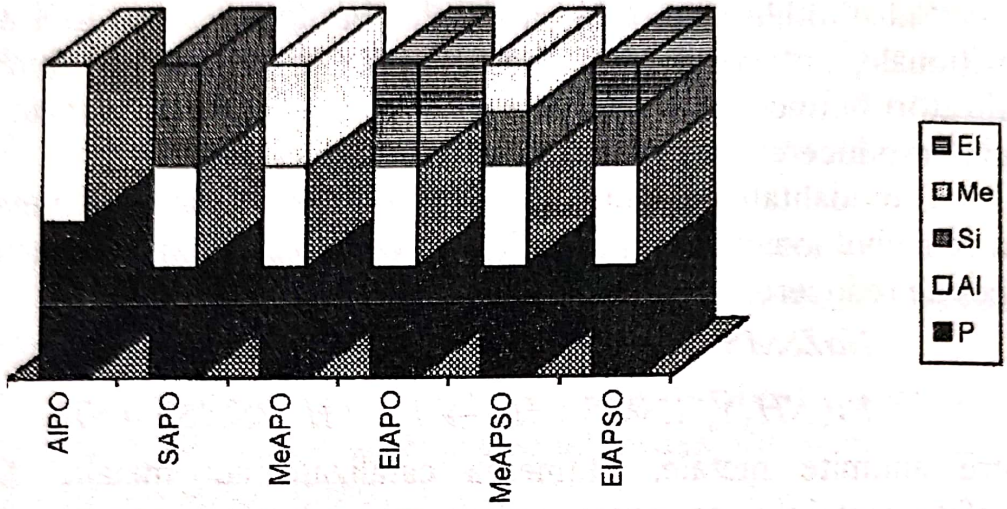


Fig. 1.20. Site moleculare aluminofosfatice şi derivate; P-fosfor; Al-aluminiu; Si-siliciu; Me-metal (Mg, Zn, Fe...); El-element (B, Be....).

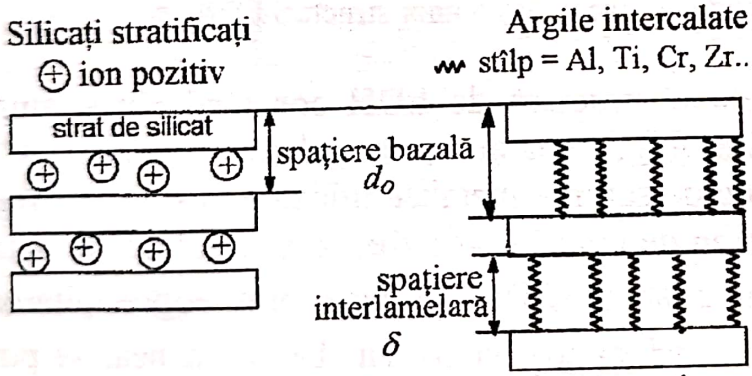
Aceste materiale au structuri semănătoare zeoliţilor (de exemplu, AlPO-34, SAPO-34, MAPO-34 şi altele au o structură asemănătoare chabazitului, SAPO-37 faujasitului etc) sau structuri complet noi (AlPO-5, SAPO-5, SAPO-11, etc). Sinteza lor se realizează în condiţii asemănătoare zeoliţilor. Ca sursă de fosfor se utilizează acidul ortofosforic.

Structurile AlPO-n au reţeaua cristalină electroneutră şi nu există cationi extra-reţea, fapt care le recomandă ca suporturi pentru catalizatori. Slaba aciditate pe care o manifestă este datorată hidroxililor terminali şi nu are efect catalitic notabil. In schimb, în cazul structurilor SAPO, prin substituirea izomorfă a siliciului se crează o reţea cristalină cu centre anionice, fapt care conduce la formarea de centre acide Brönsted. Acelaşi lucru este valabil şi pentru substituţiile cu magneziu, fier, zinc etc. Tăria centrelor active depinde de mediul înconjurător din reţea şi de natura atomului T incorporat. Unele materiale în care au fost incorporate metale pot avea şi centri redox.

Materiale stratificate intercalate. Această categorie de materiale a apărut ca urmare a cerinţelor privind obţinerea unor catalizatori cu pori mai mari decât cei ai zeoliţilor. Compuşii cu structură stratificată bidimensională posedă plane bazale de atomi care definesc "galeria" dintre unităţile

dispuse ca un teanc (stratificate). Există o grupă de astfel de materiale care au straturile electroneutre(ex. grafitul), galeriile sunt goale, iar planele bazale ale straturilor se pot apropia până la distanța de contact van der Waals. Aceste materiale pot incorpora specii neutre. De asemenea, există câteva clase de compuși lamelari în care straturile pot avea sarcini, cum este cazul argilelor, hidroxizii dubli stratificați, fosfații metalelor din grupa a IV-a etc. Pentru a asigura electroneutralitatea, contraioni în stări de hidratare neobișnuite și molecule polare pot ocupa spațiul din galerii.

Argilele constau dintr-o combinație de straturi tetraedrale (T) și octaedrale (O). Straturile continue de tetraedre de siliciu sunt legate prin trei colțuri și respectiv prin suprapunerea pe muchie a octaedrelor (Al^{3+} sau Mg^{3+}). Există o mare varietate de argile naturale cu diferite combinații de straturi tetraedrale și octaedrale, de exemplu: caolinitul cu secvența straturilor T-O-T-O-T-O (tip 1:1), vermiculit cu secvența T-O-T-T-O-T-T-O-T (tip 1:2) etc. Caracteristic argilelor este sarcina negativă a straturilor, care este compensată de cationi metalici incorporați în galerie. Schimbul parțial al atomului metalic cu alți ioni metalici conduce la centre defective care vor manifesta o activitate înaltă.



Montmoril.	Spațiere, Å	
	d_0	δ
dehidratat	9-10	2-3
stâlp organic	13-16	6-9
anorganic	20-25	13-18

Fig. 1.21. Reprezenarea schematică a structurii argilelor

Argilele intercalate sunt obținute prin inserția unor specii cationice mari (stâlpi) între straturi, conducând la o spațiere bazală de până la 20 Å. Cel mai utilizat precursor pentru stâlpi este policationul de aluminiu clorhidrat:

$$Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+} \xrightarrow{calcinare} 7{,}5\,"Al_2O_3"+7H^+$$

care la încălzire este convertit într-o particulă asemănătoare oxizilor. O parte din protoni vor compensa sarcinile straturilor. Centrele acide Lewis vor fi furnizate de ionii metalici nesaturați coordinativ ai stâlpilor și de

centrele acide Bronsted prin deshidratare. Aceste materiale datorită suprafețelor intracristaline mari și a porilor relativ largi se folosesc în calitate de catalizatori, în special pentru acele reacții care nu se pot desfășura în porii zeoliților.

O altă categorie de materiale lamelare este reprezentată de hidroxizii dubli stratificați-LDH (**L**ayered **D**ouble **H**ydroxydes), care pot fi considerați complementari argilelor smectitice, deoarece sarcina pozitivă a straturilor este compensată de anionii din galerie.

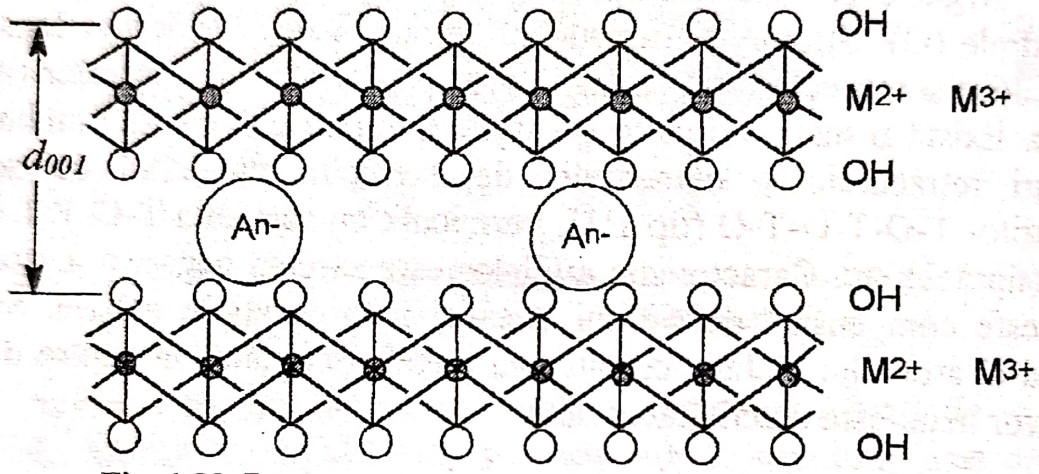


Fig. 1.22. Reprezentarea schematică a unor structuri LDH

In figura 1.22 este prezentată o structură de LDH constând din straturi asemănătoare brucitului, $Mg(OH)_2$, separate prin galerii de anioni A^{n-}. Compoziția straturilor depinde de sărurile metalice utilizate în sinteză (Mg, Al, Ni, Cr, Zn etc), iar ca anion de compensație frecvent se folosește ionul carbonat CO_3^{2-}. Sinteza materialelor LDH se face prin coprecipitarea sărurilor metalice în soluție, la pH riguros controlat. De asemenea, se pot face unele tratamente post-sinteză (schimb ionic, calcinare etc), având ca scop modificarea compoziției, proprietăți fizice, catalitice etc.

Materialele de acest tip cunosc variate aplicații. Astfel, în protecția mediului aceste materiale stratificate sunt folosite ca schimbători de ioni pentru reținerea diverșilor anioni anorganici și organici. De asemenea se folosesc ca adsorbenți, conductori ionici, precursori pentru materiale ceramice avansate etc. O aplicație interesantă revine proceselor catalitice. Prin descompunerea termică a carbonaților LDH se obțin oxizi micști care nu pot fi realizați prin alte metode și care pot conduce la compoziții catalitice

Scanned with OKEN Scanner

active în diverse reacţii, inclusiv într-o serie de reacţii cum sunt cele implicate în protecţia mediului.

Fasonarea catalizatorilor reprezentă metodele prin care materialele catalitice sunt aduse la forma geometrică adecvată procesului în care vor fi folosite. Evident că forma va ţine cont de condiţiile de curgere (hidrodinamica procesului), de viteza de difuzie a reactanţilor, de viteza reacţiei chimice propriu-zise, caracterul exoterm sau endoterm al procesului chimic, rezistenţa mecanică etc.

De asemenea, forma reactorului depinde de starea de fază a reactanţilor, respectiv a catalizatorului. Când reactanţii sunt numai gaze sau vapori, există două forme de bază ale tipurilor de reactoare ce pot fi utilizate: *reactorul cu strat fix* de catalizator şi *reactorul cu strat* fluidizat. In primul caz, reactorul este de formă tubulară (coloană sau fascicul de tevi), având în interior dispuse particulele de catalizator peste care curg reactanţii. Forma şi mărimea particulelor (v. fig.1.23) depind de condiţiile amintite mai sus.

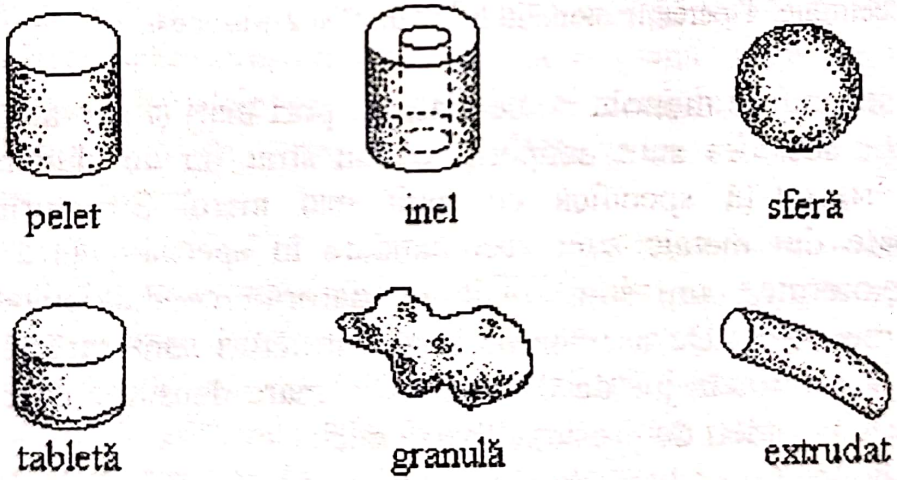


Fig. 1.23. Diverse forme de particule de catalizator.

Ca rezultat al obstrucţiei create de materialul catalitic, curgerea fluidelelor este afectată, astfle că apare o cădere de presiune în stratul de catalizator, motiv pentru care este necesară o anumită presiune la intrarea în stratul catalitic pentru a asigura curgerea adecvată a reactanţilor. Deoarece multe reacţii catalitice implică efecte termice importante, reactoarele sunt prevăzute cu facilităţi pentru a realiza schimbul de entalpie.

Scanned with OKEN Scanner

O situație aparte este reprezentată de forma catalizatorului în unele dintre aplicațiile pentru controlul poluării aerului. Este vorba despre așa-numitele structuri *monolit*, care constau din blocuri ceramice sau metalice străbătute de canale fine (de formă hexagonală, triunghiulară, patrată, spirale etc, v. fig. 1.24). Aceste structuri monolit sunt realizate prin diferite metode care vor fi descrise mai detaliat în partea a doua.

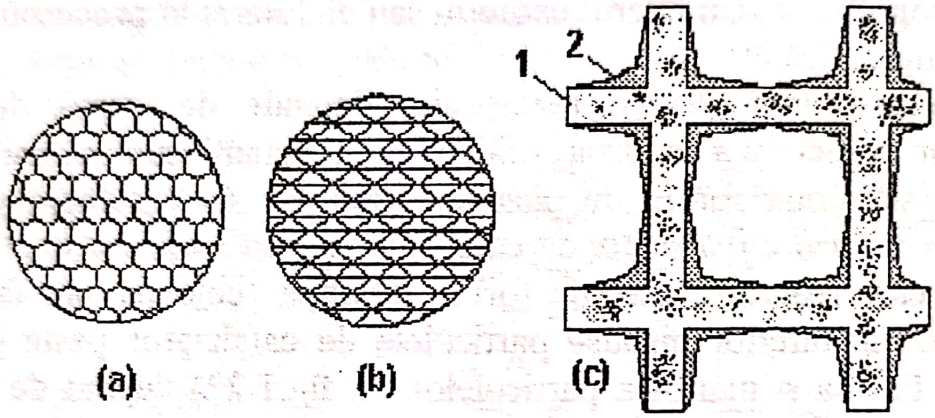


Fig. 1.24. Suporți monolit: (a) structura metalică cu canale hexagonale; (b) extrudat ceramic cu canale triunghiulare; (c) secțiune prin monolit ceramic: 1-peretele monolitului (2 mm) și 2-washcoat.

Deoarece structurile monolit comerciale au pori mari și suprafețe specifice mici, pereții acestora sunt acoperiți cu un strat fin de alumină care va conferi o suprafață specifică cu mult mai mare. Structurile monolit confecționate din metale sunt recomandate în special pentru procesede puternic exoterme, cum sunt oxidările, datorită conductibilității termice ridicate a metalelor. De asemenea, aceste structuri sunt caracterizate prin pereți foarte subțiri, în jur de 0,4 mm, și o mare densitate de canale, fapt care conduce la căderi de presiune foarte mici.

Al doilea tip de bază de reactor pentru reactanții gazoși îl constituie *reactoarele cu strat fluidizat* de catalizator. Acestea au tot o formă tubulară și sunt prevăzute la partea inferioară cu o sită sau o placă poroasă, prin care trece curentul de reactanți la o astfel de viteză încât particulele de catalizator sunt în continuă mișcare, pare că stratul de catalizator "fierbe". Este clar că viteza fluidului nu trebuie să depășească o anumită valoare pentru a nu antrena catalizatorul în afara reactorului. De asemenea, este evident faptul că în acest caz forma cea mai adecvată a catalizatorului este cea sferică, care opune cea mai mică rezistență la curgerea fluidului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sistemele eterogene de reactanţi, de tipul lichid/gaz, se pot utiliza diverse tipuri de reactoare, dar două tipuri sunt mai răspândite. Astfel cel mai simplu este tipul *autoclavă*, în care catalizatorul este suspendat în reactantul lichid, suspensia fiind menţinută cu ajutorul unui agitator sau chiar de către reactantul gazos. Un alt tip de reactor este cel *coloană cu umplutură*, în care catalizatorul este dispus în straturi cu ajutorul unor site sau grătare, iar cele două fluide străbat reactorul în echicurent sau în contracurent. Reactoare asemănătoare acestora se pot folosi în cazul reactanţilor lichizi.

1.2.4. Caracterizarea catalizatorilor

Intr-o manieră simplificată, caracterizarea catalizatorilor are cel puţin două motivaţii: pe de o parte producătorii de catalizatori trebuie să demonstreze că produsele lor întrunesc specificaţiile date, iar pe de altă parte caracterizarea catalizatorilor, uneori extrem de detaliată, este o condiţie esenţială pentru înţelegerea fenomenelor catalitice.

Prin poziţia pe care o are cataliza, la graniţa dintre multe discipline fundamentale şi aplicative, ea face apel la o gamă largă de metode de investigare, de la banalele analize chimice şi până la cele mai sofisticate metode folosite în fizica corpului solid. Principalele obiective urmărite în aceste investigaţii sunt:

1. stabilirea, pe de o parte a compoziţiei în "masa" de catalizator şi a suprafeţei, cât şi a proceselor care au condus la acestea (procese de cristalizare, reacţii chimice, schimburi ionice etc), iar pe de altă parte, caracterizarea cât mai completă a suprafeţei catalizatorului (suprafaţa specifică, tip de pori, mărimea porilor, distribuţia porilor după mărimea diametrului etc) având în vedere că pe aceasta se va derula procesul catalitic;
2. stabilirea naturii compuşilor de la interfaţă, atât a particulelor de reactanţi adsorbite, cât şi a particulelor constitutive superficiale ale catalizatorului;
3. stabilirea proceselor de transformare catalitică ce se derulează în prezenţa corpului solid dat (modificări de compoziţie ale reactanţilor care vin în contact cu catalizatorul, cinetica transformărilor chimice

Scanned with OKEN Scanner

care au dus la aceste modificări de compoziție, factorii care influențează aceste transformări

In figura 1.25 sunt prezentate principalele caracteristici ale catalizatorilor și cele mai utilizate metode de măsurare a lor.

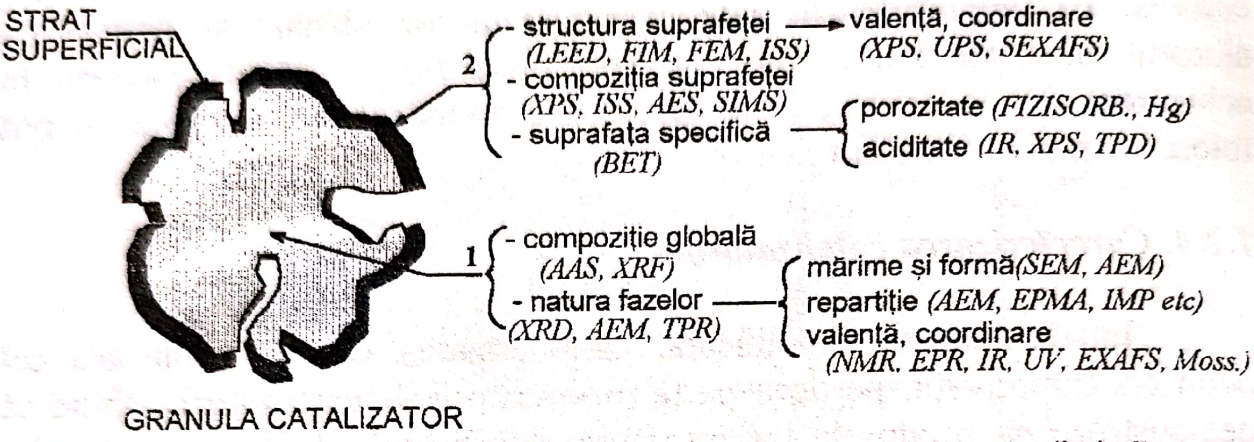


Fig. 1.25. Caracterizarea catalizatorilor; (1) caracteristici "în masă" și (2) caracteristici ale suprafeței; AAS-spectroscopie de absorbție atomică ; AEM-microscopie electronică analitică ; AES-spectroscopie electronică Auger ; BET-metoda BET; EPMA-microanaliză electronică a probelor ; EPR-rezonanță paramagnetică electronică ; EXAFS-structură fină de absorbție extinsă a razelor X ; FEM-microscopie cu emisie de câmp; FIM-microscopie cu emisie de ioni ; FIZISORB-fizisorbție ; Hg-porozimetrie cu mercur ; IMP-microproba ionica ; IR-spectroscopie în infraroșu ; ISS-spectroscopie de retrodifuzie ionică ; LEED-difracția electronilor de energie joasă ; Moss-spectroscopie Mössbauer ; NMR-rezonanță magnetică nucleară ; SEM-microscopie electronică de baleiaj ; SIMS-spectrometria de masă a ionilor secundari ; TPD-desorbție termică programată ; TPR-reacții programate termic ; UPS-spectrometrie fotoelectronică UV ; UV-spectrometrie electronică în ultraviolet ; XPS-spectrometrie de fotoelectroni raze X ; XRF-spectrometrie de fluorescență raze X ; XRD-difracția razelor X ;

Așa cum se poate remarca, în această figură au fost prezentate câteva dintre metodele utilizate în caracterizarea catalizatorilor în raport cu suprafața, respectiv cu proprietățile "în masă". Amintim că măsurătorile privesc deopotrivă proprietățile fizice și chimice ale catalizatorilor.

Proprietățile fizice cum sunt: suprafața specifică, mărimea porilor, structura și volumul porilor, distribuția porilor după mărime, morfologia catalizatorilor, respectiv geometria în cazul monoliților, sunt printre primele proprietăți de interes, mai ales atunci când se urmărește aplicația practică.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, proprietăţi fizice ca natura fazelor, distribuţia lor etc, vin să completeze definirea catalizatorului.

Partea de caracterizare privind compoziţia chimică, natura suprafeţei, reactivitatea ei, modificările survenite în funcţionare şi altele, sunt esenţiale pentru cunoaşterea în detaliu a catalizatorului, respectiv a procesului catalitic. In continuare vom face o scurtă trecere în revistă a celor mai importante proprietăţi şi a metodelor utilizate în măsurarea lor, pornind de la suprafaţă spre interiorul catalizatorului.

Proprietăţi ale suprafeţelor

Suprafaţa specifică şi mărimea porilor. Măsurătorile de suprafaţă specifică au la bază fenomenul de adsorbţie fizică, iar procedura standard pentru materialele care au suprafaţa internă mai mare de circa 2 m^2 utilizează adsorbţia azotului la temperatura de 77 K (temperatura azotului lichid). Variind presiunea paţială a azotului se măsoară cantitatea de azot adsorbită (volumetric sau gravimetric), apoi pe baza ecuaţiei BET (v. pg.18) se determină volumul adsorbit pentru formarea monostratului (V_m) şi de aici se poate calcula suprafaţa specifică. Rezultatele concludente se obţin de obicei pentru valori ale presiunii relative (p/p_0) cuprinse între 0,05 şi 0,5. Pentru astfel de măsurători există instalaţii comerciale. Pe acelaşi tip de instalaţie se poate stabili distribuţa porilor când materialul poros posedă pori mai mici de 1000 Å.

Procedura implică măsurarea volumului adsorbit, atât în ramura ascendentă, cât şi în cea descendentă (este vorba de izoterme care prezintă o buclă de histerezis, această buclă apare datorită diferenţelor existente între condensarea şi evaporarea gazului condensat în porii fini ai materialului), la presiuni relative mari, obişnuit între 0,6 şi 0,9. Relaţia dintre cantitatea de gaz adsorbit şi diametrul porilor este descrisă de ecuaţia Kelvin:

$$\ln(p / p_0) = -\frac{2V\gamma}{rRT}\cos\phi$$

unde V este volumul molar de lichid, γ tensiunea superficială, r raza porului, iar ϕ este unghiul de contact, care în mod obişnuit este considerat egal cu zero. Forma buclei de histerezis oferă informaţii despre forma porilor.

Dacă materialele utilizate ca suport sau chiar ca faze catalitic active posedă pori mai mari de 30 Å, se preferă utilizarea metodei porozimetriei

Scanned with OKEN Scanner

cu mercur. Principiul metodei constă în penetrarea mercurului (se alege un lichid care nu "udă" materialul) în pori, în funcție de presiunea aplicată. Este evident faptul că la presiuni mici mercurul penetrează numai în porii largi și pe măsură ce crește presiunea se umplu porii cu diametre din ce în ce mai mici. Relația între presiunea aplicată (P) și diametrul porilor (d) este cunoscută sub numele de ecuația Washburn:

$$d = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P}$$

în care: θ – unghiul de contact dintre mercur și suprafața solidului este 130°;

γ - tensiunea superficială a mercurului, 0,48 N/m;

P - presiunea, atmosfere;

d - diametrul porilor, nm.

Metoda este aplicabilă între 30Å și 10^6Å, însă, în funcție de precizia instrumentului cu care se măsoară presiunea, limita inferioară poate coborâ sub 30 Å.

Compoziția suprafeței. De obicei compoziția suprafeței diferă de compoziția în masă a catalizatorului și din acest motiv este important să se analizeze compoziția, dar și structura ei Există mai multe metode utile pentru investigarea compoziției suprafeței, dintre care amintim: diversele variante de spectroscopie fotoelectronică (XPS, AES, UPS), spectroscopie ionică (ISS, SIMS).

Dintre acestea, frecvent sunt utilizate metodele de spectroscopie fotoelectronică. Principiul acestora constă în bombardarea suprafeței cu fotoelectroni (UV în metoda UPS, X-produși de un generator anodic de raze X, în metoda XPS etc) pentru a produce emisiune de electroni ale diferitelor elemente ale suprafeței, v. figura 1.26.

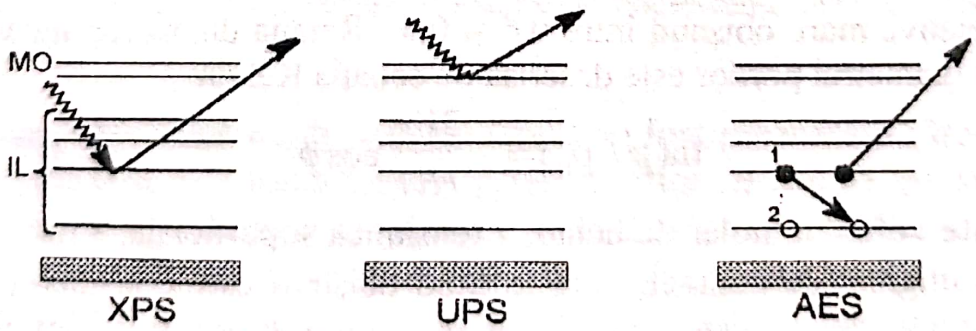


Fig. 1.26. Reprezentarea schematică a metodelor de spectroscopie electronică; MO - orbitali moleculari; IL - nivel intern; 1-electroni, 2-vacanțe

Scanned with OKEN Scanner

Emisia electronică depinde de energia radiațiilor, iar electronii emiși sunt analizați ca număr și energie. Datorită energiei scăzute caracteristice electronilor, adâncimea la care se poate face acest tip de analiză este de maximum 40 Å (adică, câteva straturi atomice de la suprafața materialului), tabel 1.7.

Tabel 1.7. Comparație între diverse metode de investigare a suprafețelor

Criteriu	XPS	AES	ISS	SIMS
număr de straturi	2-20	2-20	1	1-3
randamentul detecției, %	0,1-1	0,1-1	0,1-1	1-10 ppm
analiza cantitativă	da	da	-	nu
starea chimică	da	-	nu	-
modificarea straturilor	nu	da	da	da

Dintre aceste metode spectroscopia XPS este utilizată pe scară mai largă pentru studierea compoziției stratului superficial, a stării de oxidare a elementelor componente, a interacțiunilor dintre fazele catalitic active (indeosebi metale) și suportul pe care au fost depuse, a naturii speciilor chemosorbite (baze pentru determinarea centrelor acide, otrăvuri), impurități etc.

Termodesorbția programată (TPD) interesează în mod special pentru caracterizarea centrelor acide sau bazice de pe suprafața catalizatorilor. Principial metoda este foarte simplă. Pe suprafața curată a catalizatorului, obișnuit curățirea suprafeței se face prin încălzire sub vacuum

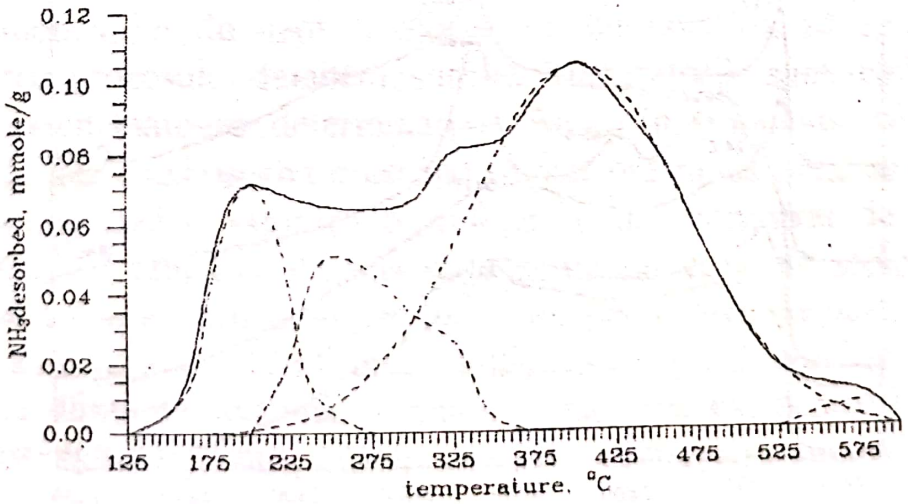


Fig. 1.27. mmoli NH_3 desorbiți per gram de SAPO-34 în funcție de temperatură; (—) experimental; (--) prin deconvoluție; *E. Dumitriu și colab., Microporous Materials, 1997*

pentru îndepărtarea impurităţilor volatile adsorbite sau rămase din sinteză, se adsoarbe la temperatură joasă o bază (ex, amoniac) sau o substanţă cu proprietăţi acide (ex. CO_2), în funcţie de natura presupusă a centrilor, după care solidul se încălzeşte uniform cu o anumită viteză, iar compusul desorbit în faza gazoasă este determinat prin diverse metode (detector cromatografic, spectrograf de masă etc). In acest mod se poate stabili natura acido-bazică a centrelor, numărul lor şi distribuţia centrelor după tărie.

Termoreacţii programate (TPR). Asemănător metodei descrise anterior, în locul acizilor şi bazelor volatile se pot folosi hidrogenul şi oxigenul pentru a stabili existenţa centrelor redox ale suprafeţei şi numărul lor. Metoda este foarte utilă, în special pentru catalizatorii metalici depuşi pe suport, pentru că ea permite în plus măsurarea dispersiei fazei active pe suport. Metoda a fost extinsă în varianta TPRS (spectroscopia reacţiilor termoprogramate) la studiul reacţiilor la interfaţă, când pe centrele catalitic active se adsorb reactanţii, apoi produsele desorbite prin creşterea temperaturii sunt urmărite prin spectrometrie de masă sau alte metode.

Spectroscopia IR. Prin adsorbţia unor baze ca piridina, piperidina, pirolul etc, se poate determina aciditatea Brönsted şi Lewis a suprafeţelor cu ajutorul măsurătorilor în infraroşu. Adsorbţia piridinei este cea mai răspân-

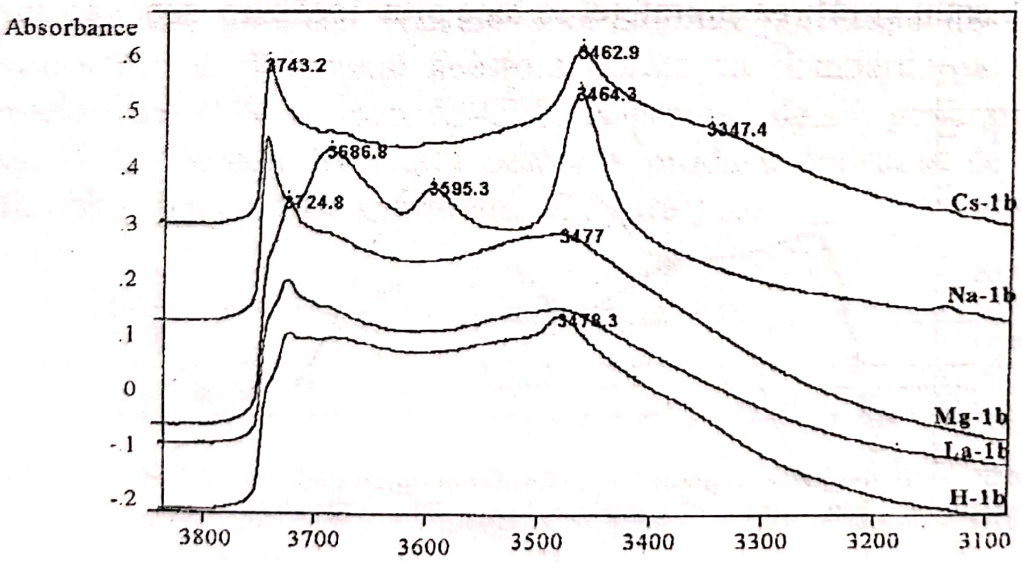


Fig. 1.27. Adsorbţia pirolului pe probe boralit schimbat ionic, E. Dumitriu şi colab., J. Appl. Catal., 1996

dită metodă. De exemplu, în cazul adsorbţiei piridinei pe zeoliţi, banda de

adsorbție de la cca 1540 cm^{-1} este caracteristică ionilor de piridiniu, formați prin adsorbție pe centre acide Brönsted, în timp ce adsorbția din domeniul 1500 la 1440 cm^{-1} este caracteristică piridinei coordinate pe centri Lewis. Piridina adsorbită fizic se caracterizează prin adsorbția în domeniul 1640-1580 cm^{-1}. Utilizarea pirolului prezintă avantajul că pot fi decelate și centrele bazice. In figura 1.27 sunt prezentate ca exemplu spectrele Ir înregistrate la adsorbția pirolului pe probe de zeolit schimbat ionic cu diferiți cationi. Se poate remarca influența naturii cationului asupra proprietăților acido-bazice ale suprafeței.

Dispersia este definită în general ca raportul suprafață/volum al componentei active:

$$D = \frac{N_s}{N_t}$$

unde N_s este concentrația fazei active la suprafață (valoarea depinde de metoda utilizată), iar N_t este concentrația totală a fazei active în catalizator (determinată prin analiza în masă). In relație cu natura materialului cele mai utilizate metode pentru determinarea dispersiei sunt: chemosorbția selectivă, difracția razelor X, spectroscopia fotoelectronică și spectroscopia electronică.

Chemosorbția selectivă se aplică în special când faza activă este un metal dispersat pe suprafața unui suport. Cele mai utilizate gaze sunt hidrogenul și monoxidul de carbon, dar se pot folosi în unele cazuri oxigenul, monoxidul de azot și alte gaze, cu condiția să se cunoască stoichiometria procesului de chemosorbție. Măsurătorile sunt realizate într-o manieră asemănătoare determinărilor BET. In principiu, se măsoară cantitatea de gaz chemosorbit crescând treptat presiunea până se atinge un echilibru corespunzând saturării suprafeței cu un monostrat de adsorbat. Cunoscând astfel numărul de molecule și ținând cont de stoichiometria chemosorbției (de ex, un atom de hidrogen per centru metalic, se poate determina suprafața catalitică prin multiplicarea numărului de molecule adsorbite cu suprafața secțiunii atomului metalic (de ex, pentru Pt această suprafață este 8,9 Å). Pentru metalele catalitice depuse pe suport, dispersia se poate calcula cu relația:

$$D = \frac{fA}{\rho N \sigma} \frac{S}{V}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: A - masa atomică a atomilor activi,
ρ - densitatea fazei active,
σ - suprafața medie ocupată de un atom activ pe suprafața suportului
N - numărul lui Avogadro,
f - fracția din suprafața fazei active care este efectiv expusă la reactanți în cursul reacției catalitice,
S/V - raportul suprafață/volum.

Așa cum se va vedea ulterior, interesează foarte mult mărimea particulelor de pe suprafața suportului, care în cazul că acestea sunt identice și de formă sferică, diametrul lor se poate calcula cu relația:

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{d}$$

In general particulele au mărimi diferite și atunci relația devine:

$$\frac{S}{V} = \frac{g}{d_s}$$

unde g este un factor care depinde de forma particulelor, iar d_s este o mărime caracteristică. Uneori particulele prezintă un înalt grad de omogenitate în ce privește mărimea particulelor și astfel de materiale sunt descrise ca *monodisperse*. Totuși, cei mai mulți catalizatori prezintă o largă varietate de mărimi ale particulelor, astfel de materiale sunt descrise ca *polidisperse* și necesită metode statistice pentru evaluarea lor.

O altă metodă de analiză a dispersiei catalizatorilor suportați are la bază spectroscopia XPS, știut fiind faptul că această tehnică este sensibilă la suprafețe. Experimental s-a constatat că la același grad de încărcare al suportului, numărul de fotoelectroni I_M degajați din faza depusă pe suport crește cu descreșterea mărimii particulei, în timp ce semnalul I_S de la suport descrește pe măsură ce suprafața suportului este acoperită de către fază studiată. Prin urmare, raportul intensităților I_M/I_S a două picuri asociate cu faza suportată și respectiv cu suportul va crește cu creșterea dispersiei. Avantajul acestei tehnici este considerabil, deoarece ea se poate aplica oricărui sistem catalitic, indiferent de cristalinitatea fazei (sau absența acesteia), de dimensiunea minimă a particulelor depuse sau de selectivitatea la adsorbție a vreunui gaz.

Difracția razelor X este o altă tehnică ce se poate aplica în evaluarea dispersiei, însă această tehnică este dependentă de cristalinitatea fazei. Este

Scanned with OKEN Scanner

cunoscut faptul că pentru un component dat, cu cât sunt mai mari cristalele, cu atât picurile planelor cristaline din spectrul DRX sunt mai ascuțite. De altfel, ecuația Scherrer corelează lățimea B a liniei unui plan cristalin specific, la jumătatea înălțimii, cu mărime cristalitelor l:

$$B = \frac{k\lambda}{l\cos\theta}$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X, θ este unghiul de difracție, iar constanta k de obicei are valoarea 1. Deci, cu cât crește mărime cristalitelor, lățimea B descrește. Metoda dă rezultate bune pentru particule cu dimensiuni cuprinse între 5 şi 50 nm.

In aplicațiile catalizei privind protecția mediului, în special la sistemele catalitice depoluante utilizate pentru vehicule, interesează în mod deosebit dispersia metalelor nobile pe suprafața suportului și stabilitatea acesteia în timpul funcționării.

Putem aminti aici, legat tot de unele sisteme depoluante, în speță sistemele monolit, că dispersia fazelor active pe suport se poate urmări și cu ajutorul microscopiei.

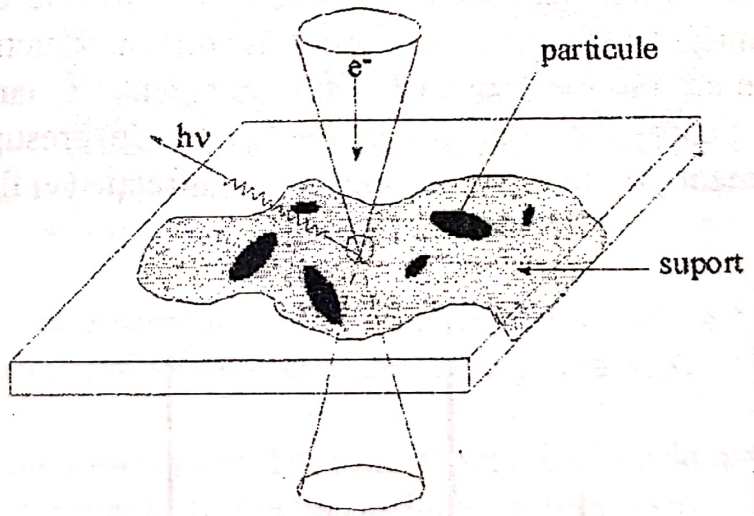


Fig. 1.28. Principiul analizei dispersiei speciilor pe un suport prin TEM

Astfel, prin microscopie electronică de transmisie (TEM) spoturile întunecate care apar în probe sunt caracteristice particulelor metalice sau cristalitelor care datorită densității lor ridicate inhibă transmisia fasciculului de electroni, figura 1.28. De asemenea, microscopia electronică de baleiaj

(STEM) permite investigații interesante ale suprafețelor combinând avantajele tehnicilor TEM și SEM.

Proprietăți în masă

Analiza elementală. Exprienţa îndelungată din domeniul proceselor catalitice arată că un rol important în performanţele catalizatorilor revine compoziției chimice. Sigur, metodele chimice sau fizice (v. spectrometria de absorbție atomica - AAS) clasice de analiză au o largă răspândire, însă avantajele unor metode moderne nu sunt deloc de neglijat. De exemplu, una dintre metodele moderne răspândite - microproba electronică (EPMA) - se caracterizează prin faptul că fasciculul electronic poate pătrune până la 200 nm sau chiar mai mult, astfel că se poate stabili o compoziţie medie a unui anumit specimen chimic, așa cum a fost preparat. De asemenea această metodă este utilă pentru obţinerea profilului distribuţiei unui metal greu în particula de catalizator.

Natura fazelor. O proprietate importantă a corpurilor solide o constituie gradul de ordonare. Pentru structurile ordonate, așa cum sunt materialele cristaline, analiza DRX este una dintre primele analize care se efectuează în mod curent. Este cunoscut faptul că structurile cristaline posedă plane de atomi care provoacă difracția razelor X, iar unghiurile de difracție diferă pentru diversele plane. Deci, este de presupus că fiecare compus sau element posedă propriul spectru de difracţie (v. fig. 1.29).

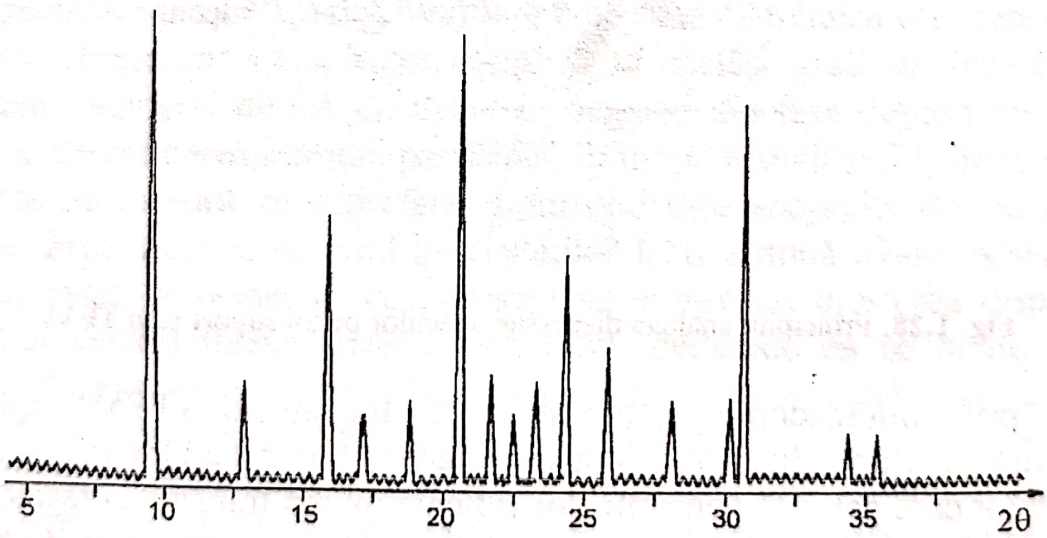


Fig. 1.29. Spectrul DRX al SAPO-34/piperidină
E.Dumitriu și colab., Microporous Materials, 1997

Scanned with OKEN Scanner

Măsurătorile de difracţie servesc ca bază atât pentru identificarea unei structuri particulare, cât şi pentru determinarea gradului de cristalinitate. De asemenea este posibil să se determine prezenţa altor impurităţi cristaline. In literatura de specialitate sunt disponibile date prind difracţia diverselor materiale (sub formă de pudră), iar pentru unele materiale cristaline cum sunt sitele moleculare se găsesc şi colecţii de spectre simulate.

Morfologia. Sigur că una dintre cele mai convenabile metode este microscopia electronică de baleiaj, care combină avantajul descrierii formei şi mărimii particulelor cu cel al identificării diverselor faze prezente.

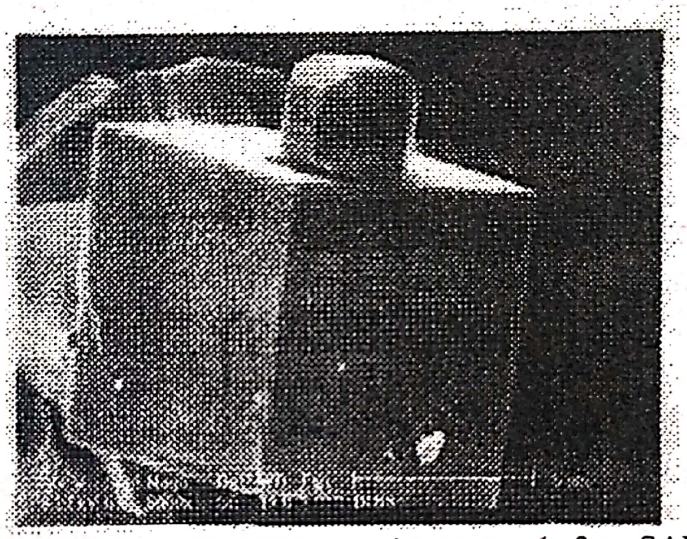


Fig. 1.30. Micrografie SEM a unui amestec de faze SAPO-34 şi SAPO-20; *E. Dumitriu şi colab., J.S.A.C., 1997*

In figura 1.30 este prezentată micrografia unui amestec de SAPO-34 (forma cubică), un silicoaluminofosfat cristalin microporos activ în procese DeNO$_x$ şi SAPO-20.

Proprietăţi mecanice. Datorită fapului că în cele mai multe aplicaţii ale catalizei eterogene în protecţia mediului se utilizează materiale poroase, este evident că interesează foarte mult rezistenţa lor la dezintegrare sub sarcină sau impact. Pentru astfel de măsurători există aparate specializate, comercializate de diferite firme.

O atenţie deosebită se va acorda sistemelor monolit, la care, pe lângă rezistenţa mecanică la impact, mai ales în regim de vibraţii,trebuie să se asigure o foarte bună aderenţă a stratului activ cunoscut în literatura de specialitate sub numele de "washcoat". In funcţionare, există pericolul desprinderii peliculei şi astfel se reduce suprafaţa activă.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile termice ale materialelor catalitice interesează în mod obișnuit deoarece toate reacțiile sunt însoțite de efecte termice, deci catalizatorii trebuie să asigure un transfer termic eficient. Totuși, în mod particular pentru materialele catalitice folosite în construcția sistemelor depoluante ale vehiculelor interesează conductivitatea termică și rezistența la șocuri termice, ținând cont de faptul că aceste sisteme funcționează în condiții foarte severe. Este suficient să amintim că temperatura în aceste sisteme poate crește doar în câteva minute cu câteva sute de grade sau faptul că cele mai multe procese care se desfășoară în aceste sisteme sunt procese de oxidare care degajă multă căldură, ce va trebui să fie evacuată extrem de rapid.

1.2.5. Dezactivare

O problemă foarte importantă în exploatarea sistemelor catalitice constă în fenomenul de dezactivare a catalizatorilor, adică, în cursul funcționării catalizatorii își pierd progresiv activitatea. Această pierdere de activitate poate fi reversibilă sau ireversibilă. In general, dezactivarea este efectul următoarelor cauze:

* modificări structurale ale catalizatorului provocate de migrarea unor componente, ca rezultat al expunerii prelungite la temperaturi ridicate, sau creșterea dimensiunilor particulelor prin sinterizare, concomitent cu reducerea suprafeței etc;
* otrăvirea catalizatorilor ca rezultat al cheemosorbției ireversibile a unor substanțe sau elemente;
* depunerea de cocs provenit prin transformări ample ale reactanților sau/și produselor.

Tinând cont de natura acestor fenomene, se disting cinci tipuri de dezactivări.

Sinterizarea. - este fenomenul de dezactivare indusă de temperatură prin care catalizatorul pierde din suprafața sa datorită creșterii mărimii particulelor. Obișnuit, sinterizarea are loc la temperaturi ridicate, mai mari de 450-500°C, iar în funcție de natura materialelor implicate se disting două situații:

– sinterizarea granulelor de catalizator sau suport, când are loc diminuarea suprafeței specifice, și

– sinterizarea fazei active depuse pe un suport, când se reduce suprafața catalitic activă.

Ambele situații sunt ilustrate prin schema generală din figura 1.31.

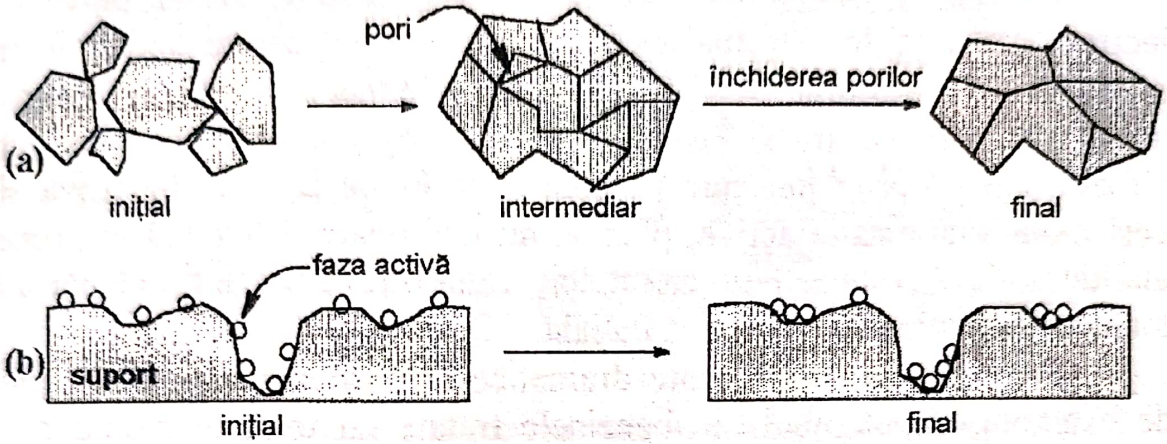


Fig. 1.31. Dezactivarea prin sinterizare: (a) sinterizarea granulelor, (b) sinterizarea fazei active

Sinterizarea suportului duce la pierderea treptată a rețelei interne de pori, deschiderea porilor devine din ce în ce mai mică, fapt care se manifestă prin creșterea căderii de presiune pe stratul catalitic, cât și prin creșterea influenței difuziei, astfel că la un moment dat procesul catalitic este controlat de difuzie.

Pentru unele suporturi schimbările structurale se pot manifesta și sub forma conversiei la alte structuri cristaline. De exemplu γ-alumina poate fi convertită la δ-alumină, ceea ce face ca suprafața specifică să se reducă de la cca 150 m^2/g la aproximativ 50 m^2/g. La fel în cazul oxidului de titan, structura anatas (60 m^2/g) poate fi convertită la rutil (<50 m^2/g) în condițiile unor temperaturi mai mari de 500°C.

In cazul catalizatorilor metalici sinterizarea cristalitelor are ca efect reducerea dispersiei și în consecință micșorarea suprafeței fazei active, v. fig. 1.31.b. Acest fenomen are loc frecvent la catalizatorii folosiți în controlul noxelor de emisie ale motoarelor, de tipul Pt, Pd sau Rh depuse pe suport.

Otrăvirea este un fenomen care apare ori de câte ori componenta activă este capabilă de a chemosorbi extrem de puternic o serie de specii străine. In funcție de legăturile formate otrăvirea poate fi *reversibilă*, deci catalizatorul poate fi reactivat prin metode specifice (activare cu aer, vapori

Scanned with OKEN Scanner

de apă, hidrogen etc), sau ireversibilă, când cel mult catalizatorul este prelucrat pentru reacuperarea componentelor valoaraoase (Pt, Pd etc) deoarece nu se poate restabili activitatea.

In general, ca otrăvuri acţionează substanţe având perechi de electroni capabile de a forma legături covalente cu centrii activi: fosfine, arsine, hidrogen sulfurat, SO_2 etc. Metalele cele mai susceptibile la otrăvire sunt: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Ni, Co, Fe, Cu, Au și Ag. De exemplu, dioxidul de sulf este chemosorbit puternic pe centrii de Pt pe care îi blochează și în acest mod componenta activă, platina, nu mai poate fi folosită în procesul catalitic dorit. Acesta este un caz fericit, când otrava poate fi îndepărtată și catalizatorul revine la activitatea inițială.

Problema capătă accente dramatice la otrăvirea platinei cu plumb (de exemplu, cu plumbul din benzinele tratate cu tetraetil plumb pentru creșterea cifrei octanice), deoarece la temperatura de funcționare a catalizatorului are loc formarea unui aliaj Pt-Pb inactiv. In acestă situație activitatea catalitică este iremediabil pierdută.

Un alt caz îl constituie cel al chemosorbției oxizilor de sulf pe suprafața aluminei, când poate avea loc reacția de formare a sulfatului de aluminiu, noul compus conducând la blocarea porilor, creșterea rezistenței la difuzie și alte efecte nedorite.

Centrele active acide pot fi ușor blocate de substanțe cu caracter bazic cum sunt: amoniac, piridina și omologii, chinolina etc. In cele mai multe cazuri activitatea se restabilește prin activare (arderea acestor compuși în curent de aer). Există și o altă modalitate de pierdere a activității catalitice cunoscută ca *otrăvire neselectivă*. De exemplu, catalizatorii folosiţi în sistemele depoluante ale autovehiculelor (în special cele echipate cu motoare Diesel) își pot pierde din activitate datorită depunerilor de particule: funingine, praf, rugină, fosofor din lubrifianţi etc.

Cocsarea. Acest tip de dezactivare este datorat formării unor depozite de cocs pe suprafața catalizatorului, puternic adsorbite, ca rezultat al unor reacţii complexe de dehidrogenare, condensare etc, pe care hidrocarburile și alți compuși organici le pot suferi.

Acțiunea cocsului este variată: blocarea centrele catalitic active, blocarea porilor. Obișnuit, procesul are o anumită evoluție în timp. Mai întâi sunt blocate centrele foarte active (de exemplu centrele puternic acide), după care se dezvoltă acumularea de cocs (v. figura 1.32). Cocsul

Scanned with OKEN Scanner

format poate fi îndepărtat prin arderea lui într-un curent de aer, cu formare de CO și CO_2. S-a constatat că prezența unor metale ca Pt sau a unor oxizi (Cr_2O_3) accelerează arderea cocsului.

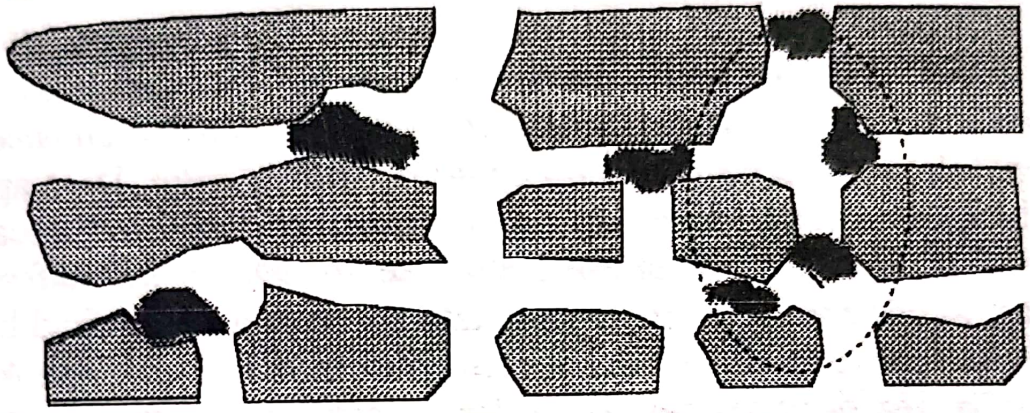


Fig. 1.32. Dezactivarea prin cocsare, zona de pori blocată este încercuită

Reacții în fază solidă. O posibilitate de dezactivare, în special în cazul fazelor active depuse pe un suport, constă în reacția în fază solidă dintre componenta activă (metal, oxid etc) și materialul suport. Este bine-cunoscut cazul oxidului de ruteniu care reacționează cu alumina folosită ca suport, conducând la o formă inactivă:

$$Rh_2O_3 + Al_2O_3 \xrightarrow[aer]{T} Rh_2Al_2O_4$$

In astfel de situații este recomandată schimbarea suportului cu un altul mai puțin reactiv sau chiar inert: SiO_2, ZrO_2, TiO_2 sau combinații ale lor.

Volatilizarea componentelor active. Pierderea activității prin volatilizarea directă a metalelor este un proces dificil care necesită temperaturi ridicate, peste 1000°C. In schimb, mult mai importantă este volatilizarea metalelor sub acțiunea unor reactanți ca CO, NO, O_2, H_2S și halogeni, formând carbonili, oxizi, sulfuri și alte substanțe care sunt eliminate în mediu.

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

Această dezactivare este cu atât mai importantă, cu cât temperatura este mai ridicată. Astfel carbonilii de Ni sau Fe se formează relativ ușor la temperaturi sub 300°C. In mediu oxidant ruteniul se volatilizează foarte ușor ca RuO_3, la temperaturi peste cea a mediului ambiant. La fel platina poate forma halogenuri volatile etc.

Scanned with OKEN Scanner

1.3. FOTOCATALIZA

Tinând cont de cele discutate în capitolul 1.1 am putea defini *fotocataliza* ca *fenomenul prin care viteza transformărilor chimice este accelerată de prezența simultană a luminii și catalizatorilor*. Dacă aplicăm criteriul fazelor, vom reține ca pe o categorie distinctă fotocataliza eterogenă, în care reactanții și catalizatorii se vor găsi în faze diferite. In ultimii ani fotocataliza eterogenă a suscitat un interes deosebit fiind la baza unor procese de reducere a metalelor prețioase și/sau toxice (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Pb, Hg și altele) sau de oxidare a poluanților organici: derivați clorurați ai hidrocarburilor aromatice și alifatice, detergenți și alte produse tensioactive, pesticide, erbicide, odorante etc.

1.3.1. Bazele fotocatalizei.

Există numeroase reacții a căror derulare este favorizată de prezența simultană a luminii și a unor substanțe care nu se regăsesc în produsele transformărilor chimice. Rolul acestor substanțe poate fi diferit, de aici și marea diversitate de termeni folosiți: fotoreacții asistate, catalizate, stimulate etc, respectiv disputele științifice legate de terminologie și încadrarea fenomenelor.

In scurta prezentare pe care o vom face, dorim să păstrăm cadrul anterior definit, însă trebuie să subliniem din nou că este necesară lărgirea conceptului de cataliză de la abordarea ca fenomen cinetic, unde catalizatorul era definit ca un compus care accelera viteza reacțiilor chimice fără a se regăsi în produse și fără a deplasa echilibrul chimic, la definiția mai largă, unde *catalizatorul* este perceput ca *un compus care scade entalpia liberă de activare a unei reacții*.

Desigur că această scădere, prin comparație cu reacția necatalitică, respectiv în cataliza obișnuită, impune deschiderea unei noi rute de reacție. In fotocataliză va trebui ca să asociem deschiderea noii rute de reacție cu prezența luminii. Prin urmare, când un anumit compus (*C, catalizator)* absoarbe lumina:

$$C \xrightarrow{h\upsilon} {}^{*}C$$

el poate interacționa cu substratul S fie printr-un transfer de energie:

$$^*C + S \longrightarrow {}^*S + C$$
$$^*S \longrightarrow P$$

fie printr-un transfer de electroni:

$$^*C + S \longrightarrow S^- + C^+$$
$$S^- \longrightarrow P^-$$
$$C^+ + P^- \longrightarrow P + C$$

Este adevărat că în primul caz viteza de reacție crește, însă procesul nu diferă substanțial de activarea termică a reacțiilor. Putem afirma că nu este vorba de o veritabilă acțiune catalitică deoarece catalizatorul nu intervine în mecanismul transformării chimice. In schimb, în cel de-al doilea caz, transferul de electroni pe care îl inițiază catalizatorul activat de lumină înseamnă o intervenție în mecanism, deci o veritabilă nouă cale de reacție. Modul de intervenție al catalizatorului în fotocataliza eterogenă este ceva mai complex, deoarece, spre deosebire de fotocataliza omogenă, reactantul este adsorbit pe suprafața lui formând un adsorbat specific la interfața fluid-solid. Cu alte cuvinte trebuie să abordăm sistemul în complexitatea sa, ca pe un tip de supermoleculă capabilă să se transforme chiar dacă numai fotocatalizatorul absoarbe lumina.

1.3.2. Etapele elementare ale fotocatalizei

In accepțiunea generală, procesele catalitice eterogene implică următoarele etape elementare (v. pg. 9):

1. difuzia externă a reactanților;
2. difuzia internă a lor;
3. adsorbția reactanților;
4. reacția pe suprafață (superficială);
5. desorbția reactanților;
6. difuzia lor internă
7. difuzia externă.

Dintre aceste etape, doar (3), (4) și (5) prin natura lor sunt etape chimice, deoarece sunt esențial afectate de natura interacției chimice dintre fluid și solid, iar uneori chiar de morfologia și textura solidului.

Comparând cataliza eterogenă obișnuită cu fotocataliza, este de la sine înțeles că etapele (1-2) și (6-7) sunt identice pentru cele două procese.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, etapele (3) și (5) au esențial elemente comune. In schimb, este de așteptat ca etapa centrală (4) să difere de la un proces la altul.

Intr-adevăr, dacă se au în vedere ecuațiile de la pagina 57, etapa centrală a procesului fotocatalitic ar putea fi descrisă prin două mecanisme generale.

A. Mecanismul prin transfer de sarcină sau al fotolizei speciilor adsorbite. Este un fapt binecunoscut că adsorbția reactanților pe suprafața solidelor determină modificări în spectrul speciilor adsorbite, de obicei caracterizate prin deplasări ale benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mari sau mai mici (cunoscute și ca deplasări batocrome și hipsocrome), prin comparație cu spectrul substanței neadsorbite, în stare liberă. Aceste deplasări ale benzilor de absorbție pot fi în bună măsură explicate printr-un proces de transfer de sarcină.

Dacă benzile de absorbție sunt deplasate spre lungimi de undă mai mari (spre UV apropiat sau chiar vizibil) este posibil ca speciile adsorbite să fie excitate de lumină și să sufere apoi transformarea chimică (fotoliza). De notat că, în acest caz solidul joacă numai rol de adsorbent, iar lumina excită numai speciile adsorbite. Un astfel de mecanism se poate desfășura numai pe catalizatori de tipul materialelor izolatoare.

B. Mecanismul redox. In cazul materialelor semiconductoare mecanismul procesului fotocatalitic presupune următoarele etape:

a) generarea perechilor electron-gol (loc vacant) prin excitarea unui semiconductor cu radiații de energie adecvată,
b) separarea perechilor electron-gol prin trape (capcane) care au o viteză de captare mai mare decât viteza de recombinare,
c) reacția redox prin electroni și goluri separate cu substraturile adsorbite, conform cu constrângerile termodinamice și cinetice.

Deși aparent etapa (c) seamănă cu procesele redox din cataliza eterogenă obișnuită, totuși există diferențe între cele două procese catalitice prin modul esențial diferit de generare și regenerare a suprafeței redox. Datorită aplicațiilor importante în domeniul protecției mediului, ne vom opri asupra acestui fenomen de fotocataliză.

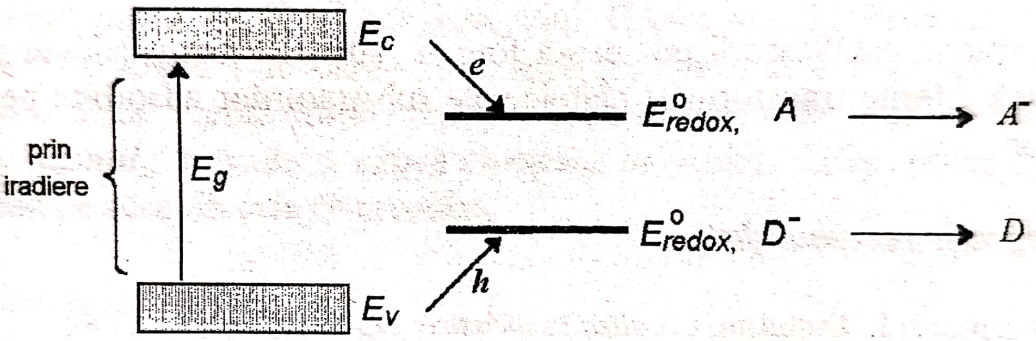
Fără nici un dubiu, natura interfeței fluid-semiconductor afectează atât tipul produselor, cât și eficiența procesului fotocatalitic. Unul dintre factorii cei mai importanți, cu rol deosebit în fotocataliză, îl constituie suprafața materialului solid utilizat, în raport cu reacția ei la lumină.

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, când un semiconductor este iradiat cu lumină având lungimea de undă adecvată, pe seama energiei acestor radiaţii, o parte din electronii din banda de valenţă (BV) trec în banda de conducţie (BC). In acest mod a avut loc fotogenerarea perechilor electron-gol, electronii (e^-_{BC}) având o energie de reducere E_c, iar golurile (h^+_{BV}) energia de oxidare E_v. De exemplu, pentru oxidul de titan acest proces poate fi descris astfel:

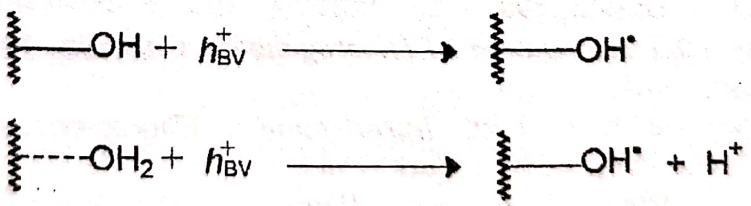
$$TiO_2 + h\nu \Rightarrow TiO_2\{e^- \ldots h^+\} \Rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$$

Dacă acest semiconductor excitat vine în contact cu specii acceptoare şi reducătoare (sisteme redox), atunci au loc reacţii implicând reducerea prin electroni şi oxidarea prin goluri, conform cu poziţiile relative ale nivelelor E_c, E_v şi E_{redox}:



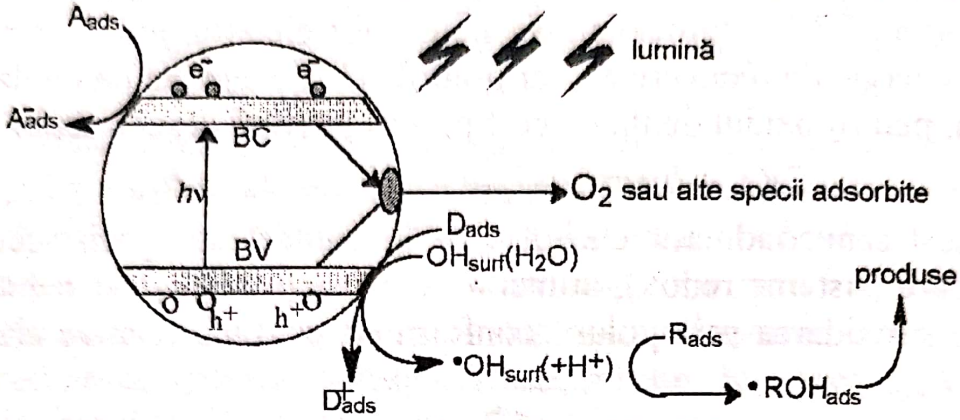
Desigur, reacţia are loc dacă viteza de recombinare a golurilor şi electronilor este mai mică decât viteza de captare a speciilor donoare D^- şi acceptoare A.

Gama transformărilor posibile este lărgită de suprafaţa hidroxilată şi/sau hidratată a oxidului semiconductor, când golurile pot capta electroni:



şi astfel sunt generaţi radicali $OH^\bullet$ care provoacă noi reacţii. In mod asemănător, electronii pot fi captaţi de oxigenul preadsorbit pe suprafaţa semiconductorului pentru a forma superoxizi radical ioni, $O_2^{\bullet}{}_{(ads)}$, care se transformă în peroxo dianioni adsorbiţi, $O^{2-}_{2\,(ads)}$. Speciile peroxo se pot forma şi prin intermediul radicalilor hidroxil formaţi ca mai sus.

O schemă mai cuprinzătoare a fenomenelor fotochimice și fotocatalitice se prezintă astfel:



Prin urmare, catalizatorii pot capta fotonii radiațiilor activându-se și astfel mediază diferite transformări chimice ale substraturilor adsorbite pe suprafața lor.

Bibliografie recomandată

1. Sp. Oprea și E. Dumitriu, *Cataliza în industria organică*, I.P.Iași, 1990;
2. E. I. Segal, C. Idițoiu, N. Doca și D. Fătu, *Cataliză și Catalizatori - principii și aplicații în tehnologia organică*, Editura Facla, Timișoara, Vol. I, 1986;
3. E. I. Segal, C. Idițoiu, N. Doca și D. Fătu, *Cataliză și Catalizatori - principii și aplicații în tehnologia organică*, Editura Facla, Timișoara, Vol. I, 1986;
4. A. Popescu și E. Angelescu, *Procese Catalitice în Chimia Hidrocarburilor*, Editura Didactica și Pedagogică, București, 1976;
5. G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1987;
6. F. Dealannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1984;
7. J. R. Anderson and K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, New York, 1985;
8. B. Imelik et J. Vedrine, *Les Techniques Physisques d'Etude de Catalyseurs*, Editions Technip, Paris 1988;
9. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991;
10. E. Pelizzeti and N. Serpione (Eds), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1986;
11. N. Serpone and E. Pelizzetti (Eds), *Photocatalysis*, Wiley, New York, 1989.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a

METODE CATALITICE APLICATE IN PROTECTIA AERULUI

2.1. POLUAREA AERULUI - NOTIUNI GENERALE

2.1.1. Poluanți: tipuri, efecte nocive

Atmosfera terestră este gazdă pentru un număr impresionant de compuși chimici, în marea lor majoritate toxici pentru ființele vii și dăunătoare pentru echilibrul ecosistemului. Dintre aceștia, doar un număr limitat se detașează prin cantitate și arie de răspândire a surselor ce le generează. Este vorba despre ***oxizii de azot, oxizii de sulf, oxidul de carbon, ozonul***, precum și câțiva ***compuși organici.*** Acești poluanți sunt prezentați pe scurt în cele ce urmează.

- ***Oxizii de azot (NO_x)***

Dintre cele șapte forme stabile ale oxizilor de azot (NO, NO_2, NO_3, N_2O, N_2O_3, N_2O_4 și N_2O_5) doar NO, NO_2 și N_2O se regăsesc în efluenții poluanți generați de diferite activităţi umane.

Monoxidul de azot (NO) se formează în principal prin reacția azotului din aer cu oxigenul, la temperaturi mai mari de 1500°C, în timpul proceselor de combustie (de exmplu în motoarele auto, în unitățile generatoare de energie etc).

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$$

Au fost propuse mai multe mecanisme pentru oxidarea azotului cu oxigen. Unul dintre acestea, frecvent citat în literatura de specialitate, a fost propus de către Zeldovitch [2]:

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N$$
$$N + O_2 \longrightarrow NO + O$$
$$N + OH \longrightarrow NO + H$$

Această reacţie este foarte puternic influenţată de temperatură, după cum se

poate observa din tabelul 2.1[1] .

Tabelul 2.1. Formarea NO la temperaturi înalte

Temperatura (°C)	Conc. NO la echilibru (ppm)	Timp de formare a 500 ppm NO (secunde)
1093	180	-
1316	550	1370,0
1538	1380	16,2
1760	2600	1,1
1982	4150	0,1

In prezenţa unor oxidanţi puternici din atmosferă (ozon, radicali peroxo), monoxidul de azot poate fi convertit în **dioxid de azot** (NO_2), printr-un proces fotochimic [3]:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO + HO^{\bullet}_2 \longrightarrow NO_2 + HO^{\bullet}$$

Protoxidul de azot, N_2O, este generat atât de surse naturale, cât şi de surse artificiale. Astfel, 30-40 % din totalul emisiilor sunt cauzate de surse naturale, în principal prin descompunerea compuşilor cu azot fixaţi în sol [4]. Se estimează însă că 4,5-7 milioane tone N_2O sunt emanate anual în mediu ca rezultat al activităţilor umane [5], cum ar fi: arderea combustibililor, combustia biomasei, tehnologiile de obţinere a acizilor azotic şi adipic. Se consideră că protoxidul de azot se formează pe baza unor intermediari de tip NH şi NCO [6]:

$$NH + NO \longrightarrow N_2O + H$$
$$NCO + NO \longrightarrow N_2O + CO$$

Oxizii de azot sunt substanţe foarte toxice pentru fiinţele vii, în particular pentru om. Aceştia pot afecta sistemul respirator, cauzând îmbolnăviri de bronşită şi pneumonie, în special persoanelor asmatice şi cardiace. Se presupune că ei pot afecta chiar sistemul imunitar. Protoxidul de azot este considerat a fi cel mai periculos, el fiind capabil să distrugă structura alveolară a plămânilor. In concentraţii de numai 300 $\mu g/m^3$, N_2O constituie un real pericol pentru sănătate.

Oxizii de azot sunt în acelaşi timp implicaţi în procese ce pot afecta echilibrul ecosistemului. Astfel, prin reacţia cu apa (în forma radicalică, $HO^{\bullet}$), formează acizii azotic şi azotos, ce stau la originea "ploilor acide":

Scanned with OKEN Scanner

$$NO + HO^{\bullet} \longrightarrow HNO_2$$
$$NO_2 + HO^{\bullet} \longrightarrow HNO_3$$

NO_x contribuie de asemenea la poluarea fotochimică a aerului, generând ozon:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$
$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

Prin reacţia oxizilor de azot cu diferiţi radicali, se pot forma nitraţi de peroxiacetilenan (PAN). Protoxidul de azot participă la distrugerea ozonului din stratosferă şi în acelaşi timp poate genera un pronunţat efect de sera.

O imagine sintetică asupra ciclului oxizilor de azot în atmosfera joasă este prezentată în figura 2.1.

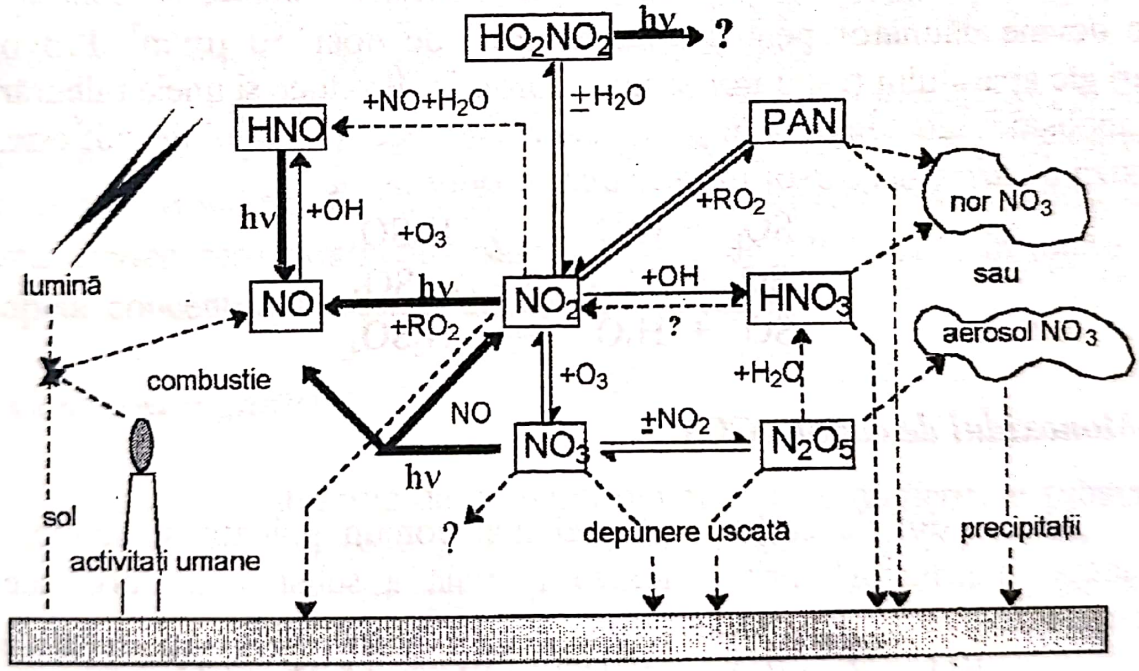


Fig. 2.1. Ciclul oxizilor de azot în atmosfera joasă

- ***Dioxidul de sulf*** **(SO_2)**

Dioxidul de sulf este unul dintre cei mai frecvenţi poluanţi ai aerului din mediile urbane şi industriale. El se formează, alături de oxizii de azot, în timpul proceselor de ardere a combustibililor fosili (în special a cărbunilor),

Scanned with OKEN Scanner

în staţiile generatoare de energie electrică şi termică. Cantităţi importante de SO_2 rezultă în procesele de prăjire a concentratelor sulfuroase de minereuri neferoase (Cu, Pb, Zn, Hg, Ni, etc), de ardere a piritei la obţinerea acidului sulfuric, de rafinare a petrolului, precum şi în gazele de eşapament auto. Cantităţile de SO_2 generate de aceste surse sunt impresionante. Astfel, o termocentrală, produce prin arderea lignitilor cca. 5,9 g SO_2/kWh, iar prin arderea păcurii 10 g SO_2/kWh. Un combinat siderurgic de mare capacitate poate emite zilnic în atmosferă 50-100 t SO_2, alături de 15 000 t CO şi 1000 t praf. Se estimează că în anul 2000, emisiile totale de SO_2 vor fi de cca. 330 milioane tone.

Dioxidul de sulf este produsul de oxidare a compuşilor cu sulf sau a sulfului elementar din diferite materiale:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

Face parte din categoria substanţelor cu toxicitate ridicată, concentraţia la care devine dăunator pentru sănătate fiind de doar 50 $\mu g/m^3$. Provoacă iritări ale aparatului respirator şi spasm bronşic. Produce şi unele tulburări în metabolismul glucidelor şi în procesele enzimatice. Dioxidul de sulf este, ca şi oxizii de azot, precursor în formarea "*ploilor acide*":

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$
$$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

- ***Monoxidul de cabon* (CO)**

Monoxidul de carbon este cel mai comun poluant al aerului. Se formează în principal, prin oxidarea parţială a substanţelor organice în procesele de combustie (motoare auto, termocentrale etc):

$$RH \rightarrow R \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHO \rightarrow RCO \rightarrow \mathbf{CO} \rightarrow CO_2$$

Poate rezulta de asemenea prin conversia dioxidului de carbon:

- reducere la temperaturi ridicate, în cuptoarele industriale

$$CO_2 + C \Longleftrightarrow 2\ CO$$

- acţiunea radiaţiilor luminoase, în straturile înalte ale atmosferei

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + 1/2\ O_2$$

Este un gaz extrem de toxic pentru om, producând blocarea ireversibilă a hemoglobinei sub formă de carboxihemoglobină, întrerupând astfel lanţul metabolic al respiraţiei. In cadrul ecosistemului, monoxidul de

Scanned with OKEN Scanner

carbon este un factor important în generarea efectului de seră. Potențialul său în acest sens este de 5 ori mai mare decât al dioxidului de carbon.

- ***Ozonul*** **(O_3)**

Ozonul se formează în urma unor reacţii fotochimice, în care sunt implicați oxizii de azot, așa cum s-a prezentat mai sus. In funcție de poziția sa în atmosferă, ozonul poate fi considerat util sau dăunător pentru viaţa terestră. Astfel, stratul de ozon din atmosfera superioara, se constituie ca un filtru eficient pentru reținerea razelor solare ultraviolete. In schimb, prezența sa în atmosfera inferioară este extrem de dăunătoare pentru om și animale. El poate provoca dureri de cap, tuse, greţuri, ameţeli, irită ochii și nasul sau afectează funcțiile plămânilor. Este în același timp nociv pentru plante, în special asociat cu oxizii de azot și sulf. Prezența ozonului în troposferă contribuie la accentuarea efectului de seră.

Incepând din anul 1970, în emisfera nordică, se înregistrează creșteri anuale de 0,5-1 % a concentrației de ozon în atmosfera joasă. In timp ce Organizatia Mondiala a Sănătății consideră că valoarea limită pentru care ozonul devine periculos pentru sănătate este de 120 $\mu g/m^3$, în multe țări europene concentrația acestuia depășeste 300 $\mu g/m^3$.

- ***Compușii organici***

In această categorie de poluanți pot fi incluse numeroase substanțe organice, care, în urma unor activități umane (industriale sau casnice,) pot ajunge în atmosferă sau în ape. Ele aparțin unor clase diverse, cum ar fi: hidrocarburi, alcooli, aldehide, cetone, acizi, amine, esteri, eteri, nitrili, etc. Dintre substanțele cu toxicitate ridicată, mai frecvente sunt: benzenul, toluenul, stirenul, alcoolul metilic, fenolul, acetona, formaldehida, acetații de etil și butil.

O categorie distinctă de poluanți organici o reprezintă derivații halogenați (cloruraţi și fluoruraţi). Derivaţii cloruraţi sunt utilizați în foarte multe sinteze chimice, sau ca solvenți în domenii foarte diverse. Cei mai uzuali sunt derivaţii cloruraţi ai metanului și etanului, precum și monoclor- și diclorbenzenii. Aceștia sunt prezenți atât în atmosferă, cât și în ape, fiind toxici pentru om și poluanți pentru mediu.

Scanned with OKEN Scanner

Freonii, care din punct de vedere chimic sunt derivaţi fluoroclorurați ai hidrocarburilor, au fost utilizați foarte mult în ultimile decenii, în special ca agenți frigorifici. Considerați ca fiind netoxici pentru om, freonii au însă un impact enorm asupra ecosistemului, prin faptul că distrug pătura de ozon din stratosferă, permițând în acest fel radiațiilor UV să ajungă la suprafața Pământului. Fenomenul, sesizat încă din anul 1974 de către Molina și Rowland [7], a fost apoi confirmat de numeroase studii. In aceste condiții, în noiembrie 1992, în Brazilia, a fost aprobat și acceptat de către toate țările, tratatul de abolire totală a producerii și utilizării freonilor, începând cu 1 ianuarie 1996.

Problemele care ramân sunt legate de modalitățile în care rezervele actuale de freoni vor fi distruse. Asupra acestor aspecte se va reveni într-un capitol ulterior.

◆ *Particulele solide*

Motoarele Diesel, precum și cele cu aprindere comandată ce au reglarea necorespunzătoare, elimină în atmosferă cantități importante de funingine, constituită din particule fine, cu diametrul de 0,01-0,25 μm. Aceste noxe provin și din arderea diferiților combustibili, în centrale termoelectrice sau casnice.

Compoziția medie a particulelor este prezentată în figura 2.2 [8]:

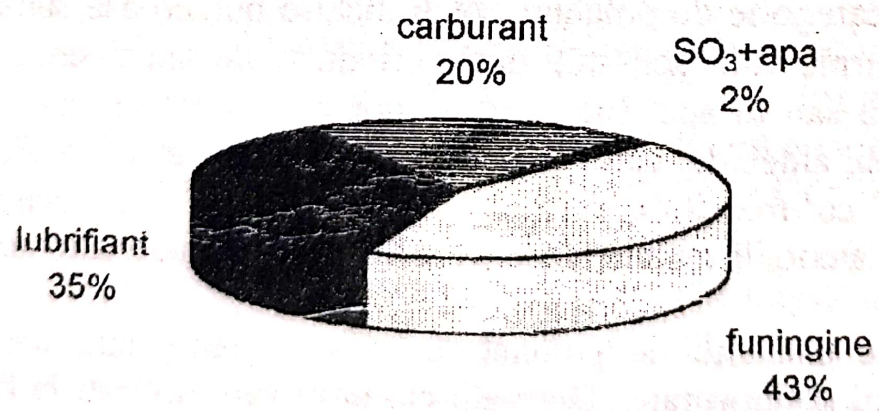


Figura 2.2. Compoziția medie a particulelor Diesel.

Scanned with OKEN Scanner

Prin conținutul lor în hidrocarburi heterociclice și policondensate, aceste particule au o pronunțată acțiune cancerigenă. De asemenea, se apreciază că ele prezintă activitate mutagenică.

2.1.2. *Efectele poluantilor asupra mediului*

Din cele prezentate mai sus, se poate observa că, în majoritatea lor, poluanții au atât un efect direct asupra ființelor vii, cât și indirect, prin mutațiile pe care le provoacă la nivelul ecosistemului. In acest paragraf se fac referiri la acest din urmă aspect, considerat ca fiind de maximă importanță în etapa actuală.

Prezența în atmosfera terestră a unor cantități impresionante de substanțe poluante, generează mai multe efecte nocive asupra mediului înconjurător, dintre care au fost identificate trei până în prezent:

- ploile acide
- efectul de seră
- distrugerea stratului de ozon

Deși fenomenologic sunt complet diferite între ele, aceste efecte au totuși câteva elemente comune:

⇒ sunt de dată relativ recentă (20-30 ani), fiind consecința dezvoltării tehnologice impresionante, dar în același timp necontrolate,

⇒ cauzele care le generează, precum și impactul lor asupra vieții pe Pământ nu sunt încă pe deplin elucidate,

⇒ sunt fenomene "fără frontiere", manifestându-se pe zone foarte extinse, uneori chiar la scară mondială.

◆ *Ploile acide*

Ploile acide reprezintă un fenomen remarcat în anii 1980, ce constă din depuneri pe suprafața terestră a unor materiale (lichide sau solide), cu un conținut important în acizi minerali. Precursorii formării acestor substanțe acide sunt gazele de tip SO_x, NO_x sau HCl. Odată ajunse în atmosferă, aceste substanțe pot fi implicate într-o serie de reacții chimice și fotochimice complexe, cu participarea altor compuși, cum ar fi apa, ozonul etc. Secvențele de reacții, în forma lor cea mai simplă, pot fi redate astfel:

Scanned with OKEN Scanner

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow \mathbf{H_2SO_3}$$
$$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow \mathbf{H_2SO_4}$$

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$2\ NO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow \mathbf{HNO_3} + \mathbf{HNO_2}$$

Concentrația și distibuția depunerilor acide, în formă umedă sau uscată, sunt determinate de o complexitate de procese și fenomene, ce acționează asupra precursorilor, intermediarilor, agenților oxidanți.

Impactul ploilor acide asupra mediului. Se poate considera că efectele directe ale ploilor acide asupra omului nu sunt foarte importante. In schimb, efectele secundare, ca urmare a impactului lor asupra mediului natural, sunt imense. Cele mai mari prejudicii generate de acest fenomen sunt:

- degradarea pădurilor
- distrugerea plantelor și a culturilor
- distrugerea faunei acvatice
- creșterea acidității apelor din lacuri și pânzele freatice
- acidifierea solului
- contaminarea solului cu metale grele, prin creșterea solubilității lor
- degradarea construcțiilor și a monumentelor

Efectele generate de ploile acide sunt evidente în special în țările din emisfera nordică (ex. SUA, Suedia, Norvegia), unde, de exemplu, fauna piscicolă din lacuri este în mare pericol.

◆ ***Efectul de seră***

In atmosfera terestră joasă (troposferă), sunt acumulate cantități foarte mari de gaze provenite din activități umane sau din procese naturale. Aceste gaze (CO_2, vapori de apă, CH_4, NO_2, O_3, freoni, volatile organice), sunt responsabile de existența așa numitului "*efect de seră*".
Radiațiile solare ultraviolete (UV) străbat atmosfera și ajung pe Pământ, de unde sunt radiate sub formă de raze infraroșii(IR), purtătoare de căldură. O mică parte a acestor raze penetrează atmosfera, disipându-se în univers, dar

cea mai mare parte sunt reținute de stratul gazos, care joacă un rol similar învelișului unei sere. Așa se face că temperatura medie la suprafața Pământului este de cca. 15°C, și nu de -15°C, care ar fi valoarea termică în absența acestui strat. Acesta este efectul de seră normal, cu implicații benefice asupra Pământului.

Odată cu creșterea concentrației acestor gaze (numite gaze de seră), fluxul de radiații IR care se pierd este mai redus și ca urmare căldura acumulată la suprafața terestră va fi mai mare. Prognozele sunt deosebit de sumbre: în anul 2100 creșterea temperaturii la suprafața Pământului va fi cu 3-5°C. Creșterea temperaturii aerului, ca urmare a efectului de seră, ar avea efecte foarte grave:

- creșterea nivelului mărilor și oceanelor, prin topirea calotelor de gheață polare; se estimează o creștere cu 20-40 cm a acestor nivele până în anul 2100. Consecința acestor creșteri va fi diminuarea dramatică a suprafețelor terestre locuibile și cultivabile.
- dispariția unor specii din flora și fauna terestră.
- modificări de frecvență și intensitate a cicloanelor.
- zonele calde pot deveni mai umede și zonele uscate pot deveni mai aride.

Gradul de participare al gazelor la efectul de seră global este dat de concentrația lor în aer, dar și de proprietățile intrinseci ale acestora (durata de existență, capacitatea de absorbție a razelor IR etc). Valorile relative (luând ca referință CO_2) a capacității gazelor de a genera efecte de seră sunt prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Proprietățile principalelor gaze de seră [9]

Proprietate	CO_2	CH_4	N_2O	Freoni
Capacitatea relativă de a genera efect de seră	1	63	270	310-7000
Contribuția la efectul total (1980-1990),%	50	15	6	24
Timp de înjumătățire, ani	50-200	10	150	60-400

◆ ***Distrugere stratului de ozon***

Ozonul (O_3) este o formă alotropică a oxigenului ce conține trei atomi, fiind un oxidant puternic cu toxicitate foarte ridicată. Este prezent în atmosfera terestră la toate altitudinile, până la 100 km. In stratosferă, la cca.

Scanned with OKEN Scanner

25 km, concentrația este maximă, ajungând la $5x10^{12}$ molecule/cm^3. In această zonă se găsește peste 90 % din ozonul atmosferic. In mezosferă (> 60 km), ca și în troposferă, concentrațiile ozonului sunt foarte mici. Chiar la aceste concentrații reduse, ozonul joacă un rol esențial în chimia atmosferei, controlând în bună măsură bilanțul radiațiilor termice în atmosfera joasă.

Ozonul din atmosferă se formează prin combinarea oxigenului atomic cu cel molecular:

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$$

unde M este o specie (ex. o moleculă) capabilă să absoarbă energia dezvoltată în reacție. Există mai multe surse de oxigen atomic:

- fotodisocierea O_2 sub acțiunea radiațiilor UV (cu lungimi de undă mici: $\lambda < 243$ nm), la o altitudine de 20 km:

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$$

- fotodisocierea NO_2, sub acțiunea radiațiilor UV (lungimi de undă mari), în troposferă:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$

- fotodisocierea ozonului sub acțiunea radiațiilor vizibile și UV:

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$$

In funcție de stratul atmosferic, rolul ozonului este diferit:
- în troposferă, concentrațiile ridicate sunt dăunătoare pentru ființele vii;
- în stratosferă, moleculele de ozon se constituie într-un adevărat filtru pentru radiațiile solare UV, care, dacă ar ajunge la suprafața terestră, ar avea efecte foarte nocive (în particular radiațiile UV-B, λ = 280-315 nm). Ozonul are o capacitate foarte ridicată de a absorbi sau reflecta aceste radiații.

In ultimele decenii a fost remarcat un fenomen foarte grav, ce constă în degradarea pronunțată a stratului de ozon din stratosferă. Astfel, în sezoanele reci, în Antarctica și Arctica, au fost identificate goluri masive în stratul de ozon (diminuări de 30-40 %), concomitent cu o creștere pronunțată a fluxului de radiații UV-B spre suprafața Pamântului. S-a observat că o diminuare cu 1 % a concentrației de ozon, conduce la o creștere cu 2 % a radiațiilor UV.

Cauza diminuării concentrației O_3 în stratosferă o constituie prezența în această zonă a unor specii radicalice (X), care pot fi implicate în reacții în fază gazoasă omogenă de tipul următor:

Scanned with OKEN Scanner

$$X + O_3 \longrightarrow XO + O_2$$
$$XO + O \longrightarrow X + O_2$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2$$

unde X = H, OH, NO, Cl, Br sunt radicali generați de compuși de tipul: HO_x, NO_x, ClO_x, BrO_x.

Creșterea concentrației de apă și oxizi de azot din stratosferă este determinată de emisiile de gaze de ardere a combustibililor în motoarele turboreactive. Utilizarea pe scară foarte largă a combinațiilor fluoro-cloro-carbonați (freoni), ca agenți frigorifici sau de formare a aerosolilor, a determinat o creștere foarte mare a concentrației acestor compuși în atmosfera superioară. Sub acțiunea radiațiilor UV, aceste substanțe suferă următoarele transformări:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow CF_2Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
$$CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
$$2\,Cl^{\bullet} + 2\,O_3 \longrightarrow 2\,ClO^{\bullet} + 2\,O_2$$

Omenirea a receptat, se pare, dezastrul distrugerii stratului de ozon la adevărata sa dimensiune, iar acțiunile de stopare sau liminare a acestuia sunt în plină desfășurare. Convenția de la Viena (1985), Protocolul de la Montreal (1987) sau de la Londra (1990), Sao Paulo (1992), prevăd măsuri foarte severe, mergând până la intrezicerea totală a producției și consumului de freoni.

2.1.3. Surse de poluare

Sursele generatoare de poluanți ai aerului pot fi încadrate în:

- ***surse mobile*** , unde sunt incluse în principal motoarele cu combustie, ce echipează vehiculele (autoturisme, camioane, locomotive Diesel), și
- ***surse stationare*** , constituite din unități ce aparțin industriei energetice, chimice, metalurgice, alimentare etc., care realizează arderea combustibililor fosili (gaze naturale, cărbuni, fracții petroliere) sau transformări chimice ale diferitelor materii prime.

♦ ***Surse mobile***

Motoarele cu combustie transformă un amestec de hidrocarburi (benzina, motorina) în dioxiod de carbon, apă și energie, în prezența unei cantități controlate de aer:

Scanned with OKEN Scanner

$$C_xH_y + (x/2 + y/4)\ O_2 \rightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O + \text{căldură}$$

Insă o parte din carburant suferă numai combustie parţială, generând oxid de carbon (CO), sau rămâne sub formă de hidrocarburi nearse (HC). In această ultimă categorie sunt incluse şi produsele de oxidare parţială a hidrocarburilor, cum sunt aldehidele, cetonele, alcoolii etc.

Temperaturile ridicate, atinse în spaţiile de combustie, favorizează conversia azotului din aer la oxid de azot:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$$

Intr-o proporţie mult mai redusă se poate forma protoxidul de azot, N_2O. Un gaz de eşapament este deci un amestec complex, proporţia dintre componente fiind dependentă de tipul şi capacitatea motorului, precum şi de regimul de exploatare. Pentru un motor cu aprindere prin scânteie compoziţia medie a unui astfel de gaz, exprimată în procente volumice, este următoarea:

Componente nepoluante		*Componente poluante*	
dioxid de carbon	: 10 - 13,5 %	oxid de carbon	: 0,1 - 6 %
azot	: 70 - 75 %	hidrocarburi nearse	: 0,5 - 1 %
vapori de apă	: 10 - 12 %	oxizi de azot : NO	: 0,01 - 0,4 %
oxigen	: 0,2 - 2 %	N_2O	: < 100 ppm
hidrogen	: 0,5 - 2 %	dioxid de sulf	: 15 - 60 ppm

Cantitatea de poluanţi este puternic influenţată de raportul aer/carburant în cilindrul de combustie, aşa cum se poate observa din figura 2.3.

In condiţiile unui amestec bogat în carburant (faţă de valoarea stoichiometrică) se înregistrează o creştere considerabilă a conţinutului de CO şi HC în eşapament. In schimb, cantitatea de oxizi de azot scade, deoarece căldura degajată este redusă. Pentru un exces de aer, arderea este completă la CO_2, în schimb creşte conţinutul în NO_x, formarea acestora fiind cauzată de temperaturile înalte atinse în acest caz în motor.

Motoarele Diesel (cu ardere prin compresie), lucrând cu un mare exces de aer, sunt mai poluante decât motoarele cu aprindere. Un gaz de eşapament Diesel se compune din trei faze:

⇒ *faza solidă* (TPM - total particulate matter), compusă din particule ce conţin funingine, oxizi anorganici (în special sulfaţi) şi cantităţi mici de

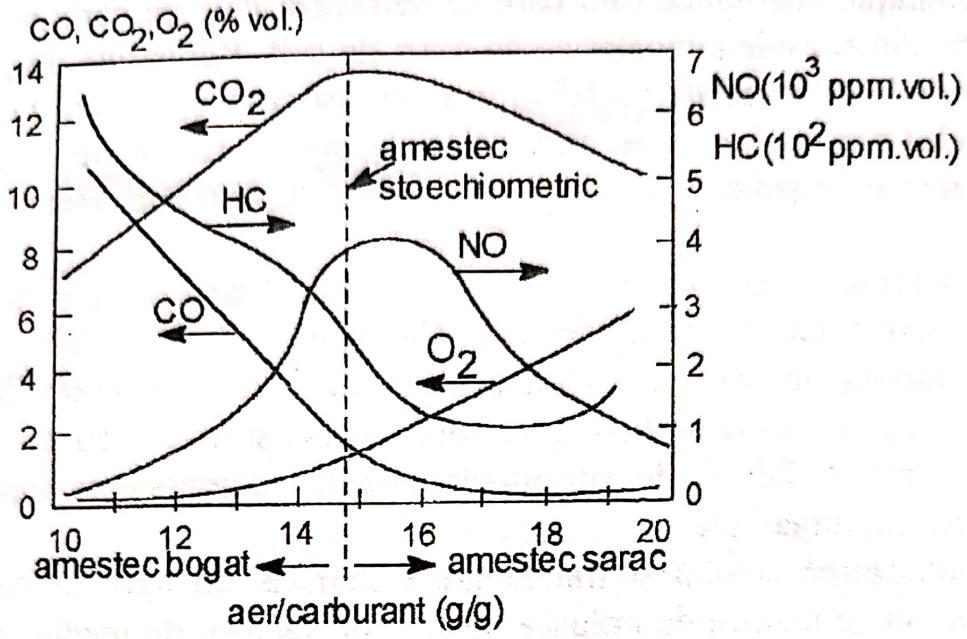


Fig. 2.3. Concentrațiile poluanților în gazele de eșapament în funcție de raportul aer/carburant.

apă, carburant, ulei.

⇒ *faza lichidă* (SOF - soluble organic fraction), este o combinație între carburant nears și ulei de ungere, la care se adaugă apă și acid sulfuric.

⇒ *faza gazoasă* (VF - volatile fraction), conține: hidrocarburi, CO, NO_x, SO_2, SO_3, CO_2, N_2, H_2, compuși organici cu azot și sulf.

♦ ***Surse staționare***

In această grupă se înscriu sursele poluante imobile, constituite în principal din unități industriale producătoare de energie sau de produse chimice, precum și cele care utilizează în diferite procese substanțele chimice volatile.

Stațiile generatoare de energie și/sau căldură (electro- și termo-centralele) folosesc combustibili fosili, cum sunt: gazele naturale, fracțiunile petroliere sau cărbunii. Acești combustibili conțin cantități importante de compuși cu azot și sulf, care, în procesul de ardere, se transformă în oxizi de azot, respectiv de sulf. Intre cei șapte oxizi de azot cunoscuți, NO și NO_2 sunt majoritari, primul reprezentând 90-95%.

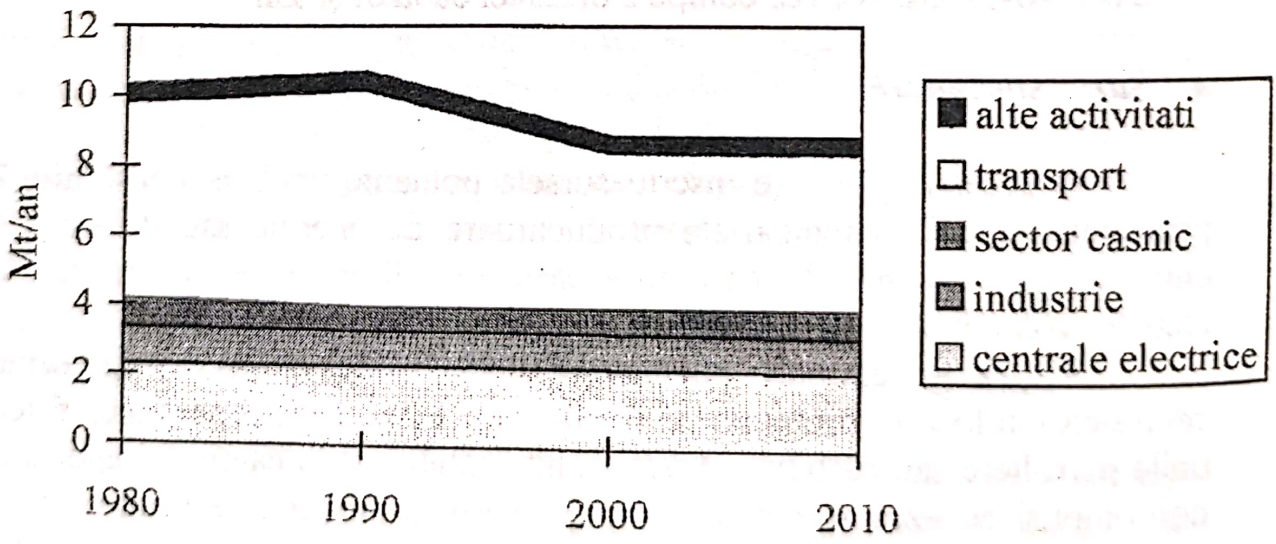
Scanned with OKEN Scanner

Unitățile energetice (din care se detașează cele pe cărbuni) produc circa 60% din emisiile atmosferice de oxizi de sulf. Rafinăriile de petrol au și ele o pondere însemnată (5-10%) în poluarea cu acești oxizi. De asemenea, rezultă cantități mari de alte materiale nocive (particule, CO, HCN, NH_3, compuși organici volatili) în procesele de combustie din industria energetică.

Unitățile cu profil chimic trimit în atmosferă cantități enorme de poluanți, într-o gamă foarte diversă. Cei mai importanți sunt compușii organici volatili, în care se includ practic substanțe din toate clasele. In această categorie de surse poluante, sunt incluse și unități cu cu alt profil decât cel chimic: fabrici de automobile, textile, componente electronice, alimentare, imprimerii etc.

Fertilizarea solului și tratamentele chimice din agricultură sunt la rândul lor, surse majore de poluare pentru toți factorii de mediu: apă, aer, sol. Există și surse naturale de poluanți atmosferici, cum ar fi erupțiile vulcanice sau descărcările electrice, acestea din urmă generând cantități mari de oxizi de azot.

Pentru a da o imagine asupra ponderii deținute de diferitele surse umane de poluare a atmosferei, se prezintă în figura 2.4 evoluția emisiilor de oxizi de azot și dioxid de carbon pentru un grup de 12 țări din Europa de Vest [11].



Emisiile de NO_x

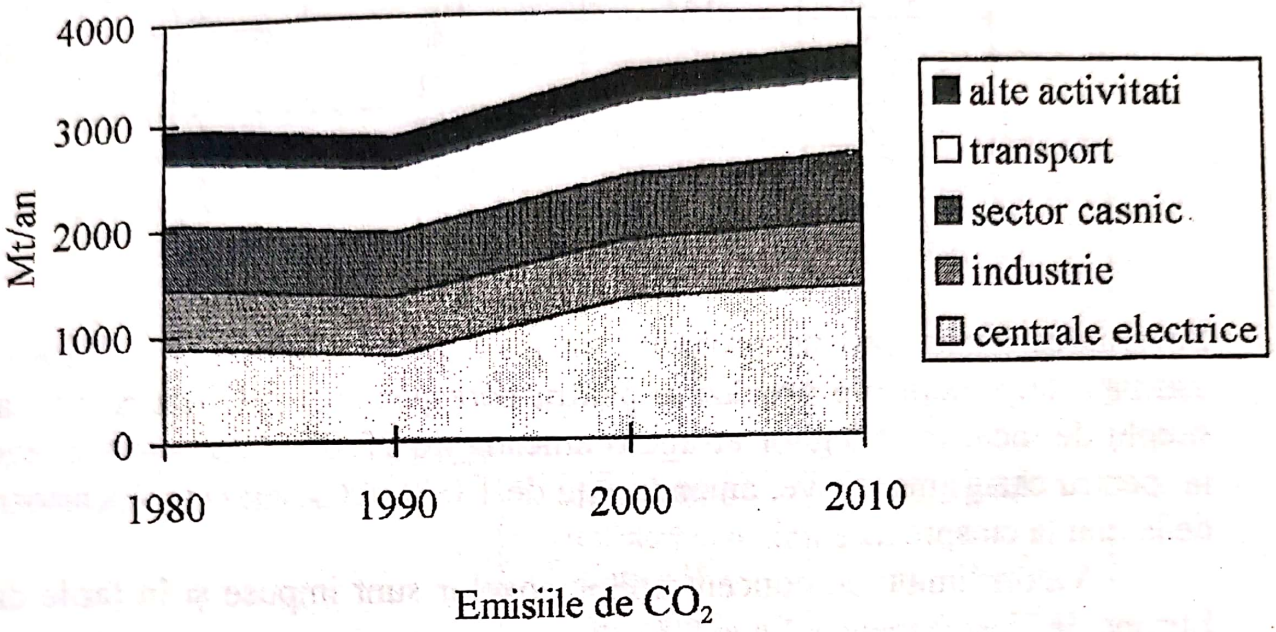


Fig. 2.4. Dinamica emisiilor de NO_x și CO_2 pentru un grup de 12 țări industrializate din Europa.

2.1.4. Legislația protecției mediului

Efectele dezastruoase (parțial descrise mai sus), generate de poluanții eliminați în mediu ca urmare a activităților umane, au impus introducerea de norme foarte severe în scopul limitării acestor emisii. In această luptă extrem de dficilă sunt angajate toate țările lumii, dar atât legislația, cât mai ales acțiile întreprinse, cunosc progrese importante doar în țările puternic industrializate. In acest paragraf nu ne propunem o enumerare a actelor normative sau o detaliere a lor, ci doar o evidențiere a tendințelor ce există pe această linie.

In Statele Unite ale Americii, campionul detașat în lupta contra poluării mediului, primele legi de protecție a aerului au fost emise în anul 1955. A urmat o serie de acte normative (Air Quality Act -1967, Clean Air Act Amendaments - 1970, 1977, 1990) , cu restricții din ce în ce mai severe privind limitele admise ale concentrațiilor de noxe emise în atmosferă. In tabelul 2.3 este prezentată evoluția concentrațiilor admise pentru poluanții auto [12].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.3. Legislația SUA privind poluarea auto[a]

Anul	CO	HC	NO_x
1975	15,0	1,50	3,1
1980	7,0	0,41	2,0
1981	7,0	0,41	1,0
1983	3,4	0,41	1,0
1990	3,4	0,25	0,4

[a]Cantitatea de noxe admisă (g/milă)

Severitatea legilor privind protecția mediului în SUA se poate deduce cu ușurință din sancțiunile prevăzute pentru nerespectarea lor. Astfel, un caz simplu de încăcare a legilor atrage o amendă de 25 000 $/ zi violare lege, iar pentru cazuri mai grave, amenda este de 1 000 000$ sau chiar închisoare de la unu la cinsprezece ani.

Valori limită ale concentrațiilor noxelor sunt impuse și în țările din Europa de Vest (tabelele 2.4 și 2.5)

Tabelul 2.4. Valorile limită pentru emisiile auto (g/km)[11].

	CO	HC	NO_x	Particule
SUA - 1993	2,2	0,25	0,4-0,5	0,05
Europa de Vest - 1993	2,1	0,2	0,6	0,1
- 1995	2,1	0,15	0,3	0,05

Tabelul 2.5. Evoluția valorilor limită de poluare auto în Europa de Vest[a] [13]

	1971	1975	1979	1983	1987	1992	1996
CO	100	75	62	52	35	10	7
HC+ NO_x	100	85	70	62	36	12	8

[a]Capacitate cilindrică : 1500 cc
Baza : 100 în 1971

Pentru a avea o imagine a modului în care aceste norme se respectă, prezentăm în tabelul 2.6 dinamica înregistrată de automobilele echipate cu convertizor catalitic de depoluare.

Tabelul 2.6. Evoluția automobilelor cu catalizator în Europa de Vest [13]

	1990	1994	1998	2002	2006	2010
% din total	12	32	56	75	88	95

Aceste restricții nu se limitează însă doar la poluarea auto. Așa cum se poa-

Scanned with OKEN Scanner

te vedea din tabelul 2.7, sursele staționare sunt în egală măsură vizate de aceste norme legale.

Tabelul 2.7. Legislația germană privind poluarea aerului [14].

Surse de poluare	Poluant	Valori limită
Centrale termice	NO_x	0,20 g/m^3
Motoare în doi timpi	NO_x	0,80 g/m^3
	CO	0,65 g/m^3
	NM-HC	0,13 g/m^3
	aldehide	20 mg/m^3
Activități cu solvenți (imprimerii, laminoare,etc)	VOC	0,15 g/m^3
Sinteze chimice	clasa a III-a (ex. acetona)	0,15 g/m^3
	clasa a II-a (ex. toluen)	0,10 g/m^3
	clasa I (ex. formol)	20 mg/m^3

Referitor la situația din România, se poate spune că rezolvarea problemelor de protecție a mediului înconjurător cunoaște serioase rămâneri în urmă. Chiar dacă din punct de vedere legislativ, după 1990 s-au înregistrat unele progrese, nu același lucru se poate spune despre traducerea în practică a prevederilor legale, dotarea tehnică precară fiind principala cauză a acestor nereguli. De exemplu, este greu de crezut că autovehiculele din țara noastră emit gaze de eșapament a căror conținut în CO este de doar 2-4 %, așa cum prevede regulamentul de circulație auto.

Pentru a permite o comparație cu unele date prezentate anterior, mai jos sunt arătate valorile admise pentru unii poluanți conform unui standard românesc.

STAS-12.574-87 - Concentrațiile maxime admise pentru unii poluanți

Poluant	Concentrația maximă admisă, mg/m^3		
	media pe 0,5 h	media pe 24 h	media anuală
NO_2	0,3	0,1	0,01
CO	6.0	2.0	
SO_2	0,75	0,25	0,01
O_3	0,1	0,03	
H_2S	0,015	0,008	

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

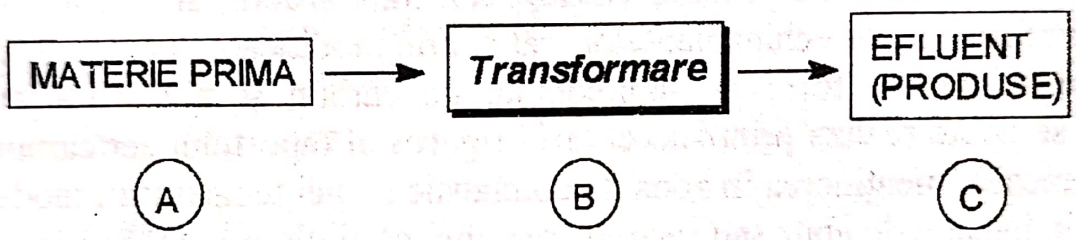
1. Acres, G.J.K., în Perspective in Catalysis. ed. J.M.Thomas și K.I.Zamaraev Blackwell Scientific Publications, London 1992.
2. Zeldovitch, J., Compt.Rend.Acad.URSS, 51, 1946, 217.
3. Kremer, H., Die Industriefeuerung, 25, 1983, 69.
4. Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J., and J.A.Moulijn, Appl.Catal.B, 9, 1996, 25.
5. Wojtowicz, M.A., Pels, J.R., and Moulijn, J.A., Fuel Proc.Techol., 34, 1993, 1.
6. Bosch, H., and Janssen, F., Catal. Today, 2(4), 1987, 369.
7. Molina, M.J., and Rowland F.S., Nature (London), 249, 1974, 810.
8. Heck, R.M., Farrauto, R.J., Catalytic Air Pollution Control, Comercial Technology,Van Nostrand Reinoldh, New York, 1995, p.114.
9. Delmon, B., Appl. Catal. B: 1, 1992, 139.
10. Kummer, J., Prog. Energy Combust. Sci., 6, 1980, 177.
11. Taschner,K., în Catalysis and Automotive Control I, A. Crucq, ed., 1991, Elsevier Sci. Publishers B.V., Amsterdam.
12. Acres, G.J.K., în IUPAC, Perspective in Catalysis, J.M. Thomas and K.I. Zamaraev eds., London, 1992, p.359.
13. Savey, D., în Stud. Surf. Sci. Catal., 96, A. Frennet și J.M. Bastin eds, 1995, p.3.
14. Schmidt, T., în Stud. Surf. Sci. Catal. 71, A. Cruck ed., 1991, p. 55.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. METODE CATALITICE ETEROGENE DE CONVERSIE A SUBSTANTELOR POLUANTE

2.2.1. Măsuri de limitare a poluării aerului

După cum s-a arătat mai sus, poluarea este cauzată în principal de o serie de activităţi umane, în care diferite materiale supuse unor transformări chimice (ex. combustie sau reacţii diverse) au ca rezultat formarea de compuşi incompatibili din punct de vedere ecologic cu mediul. Principial, oricare ar fi activitatea , ea comportă cele trei stadii:



Prin urmare, efectul poluant al procesului poate fi limitat prin măsuri specifice aplicate în cele trei stadii: A, B şi C. Operaţiile efectuate asupra materiilor prime (A), împreună cu cele referitoare la etapa de transformare (B), sunt considerate *măsuri primare (preventive)*, în timp ce tratamentele efluentului de reacţie sunt incluse în categoria *măsurilor secundare.*

Măsurile primare sunt mai avantajoase din punct de vedere material şi energetic decât măsurile secundare şi de aceea ele se aplică tot mai mult. Având însă în vedere faptul că acestea nu se dovedesc eficiente în toate cazurile, iar normele în domeniul protecţiei mediului sunt în continuă modificare, devenind din ce în ce mai severe, aplicarea măsurilor secundare devine indispensabilă în foarte multe situaţii.

Măsurile preventive urmăresc în primul rând corectarea calităţii materiilor prime prin eliminarea din compoziţiile lor a acelor clase de substanţe care se fac responsabile de generarea noxelor. In acest sens se pot aminti două direcţii foarte cunoscute şi aplicate. In primul rând este vorba despre eliminarea compuşilor cu azot şi sulf din combustibili, prin tratare cu hidrogen, operaţie cunoscută sub numele de *hidrofinare*. Un al doilea exemplu îl constituie tendinţa actuală de reformulare a carburanţilor, prin

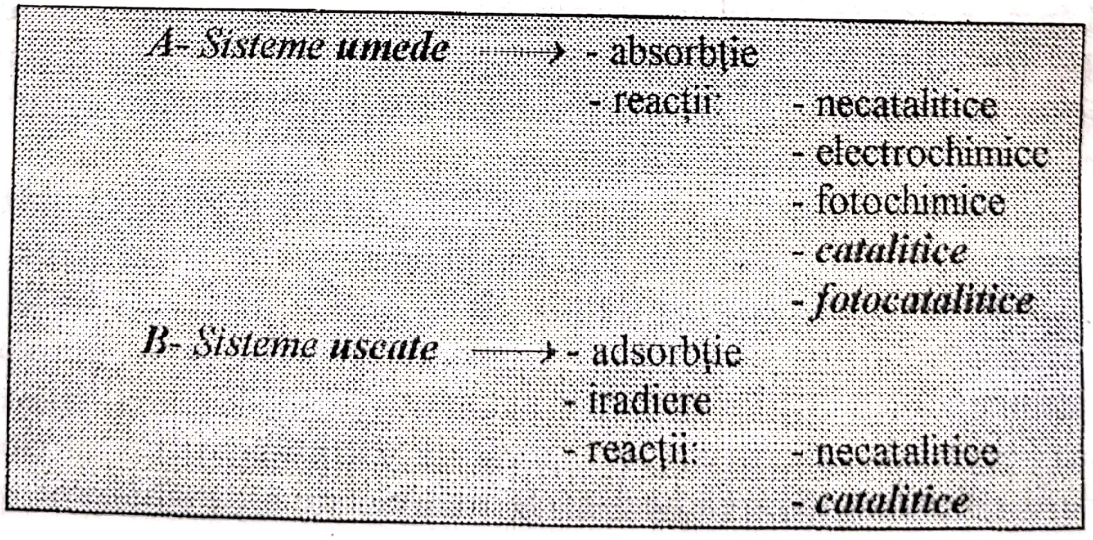
Scanned with OKEN Scanner

care se limitează tot mai mult conținutul în hidrocarburi aromatice și compuși cu plumb, în favoarea hidrocarburilor parafinice ramificate și a compușilor cu oxigen (ex. metil-*terț*butil-eter, etil-*terț*butil-eter). Astfel, o benzină reformulată trebuie să aibă un conținut minim de 2% oxigen, maxim 1% benzen și să fie lipsită de metale.

Tot în categoria măsurilor primare se înscriu și cele care urmăresc limitarea formării noxelor în faza de transformare chimică a materiilor prime. Este vorba despre aplicarea așa numitelor tehnologii "*curate*" sau "*ecologice*". Aspectul ecologic a devenit în prezent un criteriu foarte important în evaluarea unei noi tehnologii, iar metodele bazate pe procedee chimice puternic poluante sunt practic scoase din uz.

In cazul proceselor de combustie (în centrale electrice și termice, motoare auto) măsurile primare vizează controlul arderii, atât prin ameliorarea performanțelor echipamentelor, cât și prin modificarea parametrilor de operare. Limitarea formării monoxidului de carbon și a hidrocarburilor nearse se poate realiza printr-un control riguros al raportului aer/carburant. De asemenea, menținerea în zona de combustie a unei temperaturi moderate (ex. prin injecție de abur sau recircularea unei părti din gazele arse) evită în bună masură formarea oxizilor de azot.

Măsurile secundare constau în tratamente efectuate asupra efluenților. Așa cum s-a arătat mai sus, date fiind performanțele limitate ale tehnologiilor actuale și pentru a răspunde cerințelor tot mai severe impuse de legislația protecției mediului, aceste măsuri devin indispensabile. In funcție de natura sistemului, o schemă a posibilităților de depoluare a efluenților poate fi prezentată astfel:



2.2.2. *Tipuri de reacţii chimice utilizate în depoluarea aerului*

In cadrul acestei lucrări se vor trata doar procedeele catalitice de depoluare a factorilor de mediu. Principalele reacţii chimice pe care se bazează aceste procedee pot fi grupate astfel:

Reacţii de oxidare

- oxidarea completă a compuşilor organici

$$C_xH_yO_z + (x+y/4-z/2)\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O$$

$$C_xH_y + 2x\ H_2O \longrightarrow (2x+y/2)\ H_2 + x\ CO_2$$

- oxidarea monoxidului de carbon

$$2\ CO + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

- oxidarea dioxidului de sulf

$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3 \quad (+ H_2O \rightarrow H_2SO_4)$$

Reacţii de reducere

- reducerea oxizilor de azot

⇒ cu amoniac

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$

$$2\ NO_2 + 4\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 3\ N_2 + 6\ H_2O$$

⇒ cu hidrocarburi

$$2(x+y/4)\ NO + C_xH_y \longrightarrow (x+y/4)\ N_2 + y/2\ H_2O + x\ CO_2$$

⇒ cu monoxid de carbon

$$2\ NO + 2\ CO \longrightarrow N_2 + 2\ CO_2$$

$$2\ NO_2 + 4\ CO \longrightarrow N_2 + 4\ CO_2$$

⇒ cu hidrogen

$$2\ NO + 2\ H_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

$$NO_2 + 2\ H_2 \longrightarrow 1/2\ N_2 + 2\ H_2O$$

- reducerea dioxidului de sulf

$$SO_2 + 2\ H_2S \longrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$$

Reacţii de descompunere

- descompunerea ozonului

Scanned with OKEN Scanner

$2\ O_3 \longrightarrow 3\ O_2$

- descompunerea oxizilor de azot

$2\ NO \longrightarrow N_2 + O_2$

$2\ N_2O \longrightarrow 2\ N_2 + O_2$

2.2.3. Metode catalitice de conversie

2.2.3.1. Conversia oxizilor de azot

- ***Reducerea NO cu amoniac***

In reducerea catalitică a oxizilor de azot se pot utiliza următorii ***agenți:***

a) amoniac
b) hidrocarburi
c) monoxid de carbon
d) hidrogen

Dintre toți, doar amoniacul reduce selectiv acești oxizi în prezență de oxigen. Procesul, cunoscut sub numele de "**Reducere Catalitică Selectivă**" (Selective Catalytic Reduction - **SCR**), a fost realizat pentru prima dată în anul 1957 [1], când s-a dovedit că amoniacul poate reduce NO_x la azot elementar, pe un catalizator de platină. In prezent, aceasta este principala metodă de eliminare a oxizilor de azot din efluenții generați de sursele staționare.

Reacțiile pe care se bazează metoda sunt următoarele:

(1) $4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -1631\ kj/mol$

(2) $2\ NO_2 + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 3\ N_2 + 6\ H_2O$

Reactiile secundare ce pot avea loc sunt numeroase:

(3) $2\ NH_3 + 2\ O_2 \rightarrow N_2O + 3\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -553\ kJ/mol$

(4) $2\ NH_3 + 8\ NO \rightarrow 5\ N_2O + 3\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -950\ kJ/mol$

(5) $4\ NH_3 + 4\ NO + 3\ O_2 \rightarrow 4\ N_2O + 6\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -1304\ kJ/mol$

(6) $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -907\ kJ/mol$

(7) $4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -1296\ kJ/mol$

(8) $4\ NH_3 + 6\ NO \rightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O$ $\quad \Delta H_o = -1853\ kJ/mol$

(9) $2\ NH_3 + 2\ NO_2 + H_2O \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2$

Scanned with OKEN Scanner

Catalizatori. Implicaţiile practice ale reducerii oxizilor de azot cu amoniac au stimulat foarte mult cercetările în acest domeniu și astfel, un număr impresionant de catalizatori, în formule foarte diverse, au fost testați în proces. In continuare sunt prezentate principalele sisteme catalitice utilizate și referințele bibliografice corespunzătoare.

- *metale nobile*
  - în stare pură: Pt [2-7], Rh[2]
  - depuse pe alumină: Pt [8-16], Pd [8-11,13], Ru [10,11,13,17, 18], Rh [19].
  - depuse pe zeoliţi: Pd [20], Pt [20]
  - depuse pe V_2O_5: Pt [21]
- *pentaoxid de vanadiu*
  - nesuportat [22-29]
  - suportat pe TiO_2 [23-25,27,30-48]
  - suportat pe Al_2O_3 [8,11,26-29,31,33,36,49,50,51,52]
  - suportat pe silice [33,35,36,53,54]
  - suportat pe MgO sau ZrO_2 [33]
- *trioxid de fier (Fe_2O_3)*
  - suportat pe TiO_2 [31,34,55,56,57,58,59]
  - depus pe Al_2O_3 [8,31,51,60,61]
  - alte forme: Fe_2O_3/ Al_2O_3-SiO_2[62], Fe_2O_3-Cr_2O_3/Al_2O_3 [49], Fe_2O_3/ZrO_2 [63]
- *compuși ai cuprului*

Oxid de cupru (CuO)

- nesuportat [64]
- depus pe : TiO_2 [34], Al_2O_3 [51,56,65], Al_2O_3-NiO [66]

Alte combinații

- $CuBr_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$ [65], $Cu_2V_3O_4$ [67], Cu pe bauxită [8].

- *zeoliți*
  - Cu-NaX, Cu-NaY [68], Cu-Y [69,70], Cu-, Co-, Pd-, Pt-, Fe-, Ni-Y [20], H-MOR [31], Ce-, Cu-Y, -ferrierit [72].
- *alți catalizatori depuși pe oxizi*

  SnO_2/TiO_2 [34], WO_3/TiO_2 [54,73], Cr_2O_3/TiO_2 [31], NiO, ZrO_2 [74], Ni, Cr, Co pe bauxită [8], Ni/Al_2O_3 [75,10] NiO/Al_2O_3 [76], MnO-Cr_2O_3/Al_2O_3 [51], Cr_2O_3/Al_2O_3 [77,78] Nb_2O_5/TiO_2 [79].

Scanned with OKEN Scanner

- *alti catalizatori*
  - cărbune activ [80-82], vanadiu pe carbon [83]

Dezactivarea catalizatorilor. Este cunoscut faptul că produșii ce conțin sulf, în special SO_2, dezactivează catalizatorii utilizați în reducerea oxizilor de azot cu diferiți agenți. Deși în cazul reducerii cu amoniac efectul acestor compuși este mai redus, totuși, în anumite condiții el poate fi important. Studiile efectuate au pus în evidență o serie de aspecte, dintre care mai reprezentative sunt următoarele:

- în prezența SO_2, activitatea catalizatorilor de tip V_2O_5/TiO_2 și V_2O_5/TiO_2-SiO_2 este ameliorată de prezența unor ingrediente, cum ar fi: Li_2SO_4, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, NaCl sau Na_2HPO_4 [90];
- impregnarea V_2O_5/TiO_2 cu LiOH crește considerabil activitatea în reacția de reducere [91];
- un foarte sever efect de otrăvire a catalizatorilor de tip Pt/Al_2O_3 de către SO_2 s-a observat în absența oxigenului, la 200° [75]; prezența oxigenului restabilește însă activitatea catalizatorului[10];
- un efect favorabil al oxigenului asupra rezistenței la otrăvire s-a observat și în cazul unor catalizatori de tip Co-La_2O_3/cărbune [92];
- conversia NO la N_2O crește în prezența SO_2 pe catalizatori Pt-, Ru- și Ni/Al_2O_3;
- pentru zeoliți, efectul dezactivant al dioxidului de sulf se înregistrează doar până la valori termice de 400°C.

Factori ce influențează procesul. In cele ce urmează sunt prezentate efectele unor factori, care țin fie de catalizatori, fie de condițiile operatorii, în reacția de reducere cu amoniac a oxizilor de azot. Ne-am oprit asupra celor mai reprezentative aspecte, ce au implicații practice reale. De la început trebuie menționat faptul că este dificil de comparat rezultate obținute în diverse studii, din cauza condițiilor experimentale diferite folosite în fiecare caz. De aceea, dintre observațiile ce urmează nu toate au și caracter de generalizare.

Tipul de catalizator. Dintre catalizatorii menționați mai sus, performanțe notabile dovedesc metalele nobile, oxizii de vanadiu și zeoliții sintetici. Cea mai importantă remarcă, care se poate face în legătură cu

comportarea acestor sisteme catalitice în reducerea oxizilor de azot, este legată de temperatura de reacţie. După cum bine se poate observa din figura 2.5, eficienţa lor în conversia NO este maximă pe domenii diferite de temperatură.

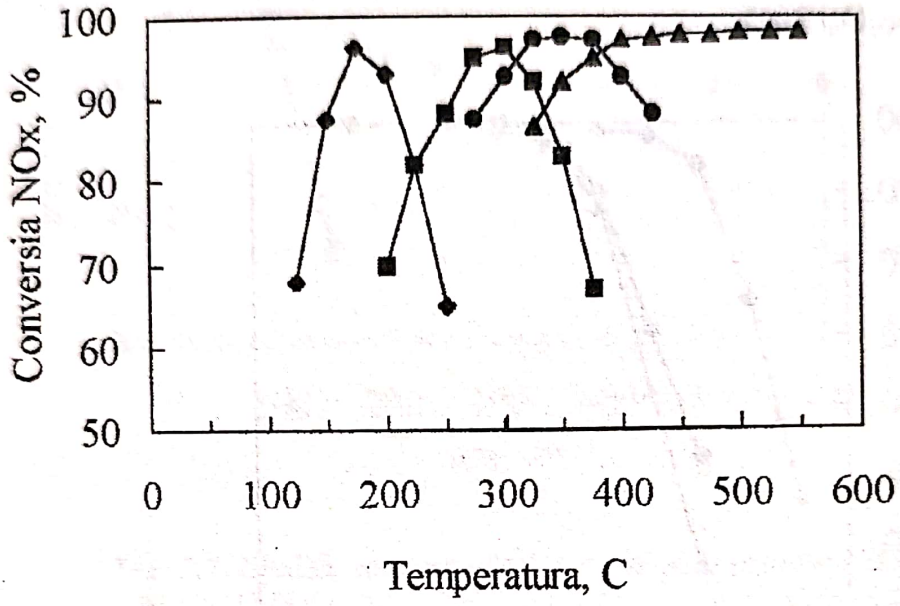


Fig. 2.5. Domeniile de temperatură pentru catalizatorii SCR; (◆)-Pt, (■)-Pt (modificat), (•)-V_2O_5/TiO_2, (▲)-Zeolit

Se poate astfel face o clasificare a catalizatorilor după cum urmează:

- *de temperatură joasă* (175-250°C): platina
- *de temperatură medie* (300-450°C): vanadiu
- *de temperatură înaltă* (350-600°C): zeoliţi

In funcţie de acest criteriu au fost elaboraţi catalizatori adecvaţi pentru condiţii concrete de tratare a efluenţilor gazoşi. Detalii privind aceste aspecte vor fi prezentate ulterior, în capitolul rezervat tehnologiilor de depoluare a surselor staţionare.

Natura suportului. Numeroase studii au stabilit că natura suportului joacă un rol important în stabilirea performanţelor sistemelor catalitice de reducere a oxizilor de azot cu amoniac. Suportul influenţează în primul rând *activitatea catalitică*. Astfel, pentru pentaoxidul de vanadiu, silicea sau alumina sunt suporturi mai puţin performante decât un amestec dintre silice şi dioxid de titan [35,53]. In figura 2.6 se observă că activitatea acestui din urmă catalizator este chiar la temperaturi mai mici(100-200°C)[85, p.446].

Scanned with OKEN Scanner

Si în cazul catalizatorilor pe bază de niobiu sau fier, activitatea este dependentă de suport. La 500°C, Nb_2O_5/TiO_2 este mai activ, față de Nb_2O_5 depus pe Al_2O_3, ZrO_2 sau SiO_2 [79]. Diferiți catalizatori de tip Fe_2O_3/suport pot fi ordonați, în funție de activitatea lor astfel [55]: Fe_2O_3/SiO_2 > Fe_2O_3/Al_2O_3 > > Fe_2O_3/cărbune activ > Fe_2O_3/MgO > Fe_2O_3/TiO_2-SiO_2 > Fe_2O_3/TiO_2 > Fe_2O_3/SnO_2.

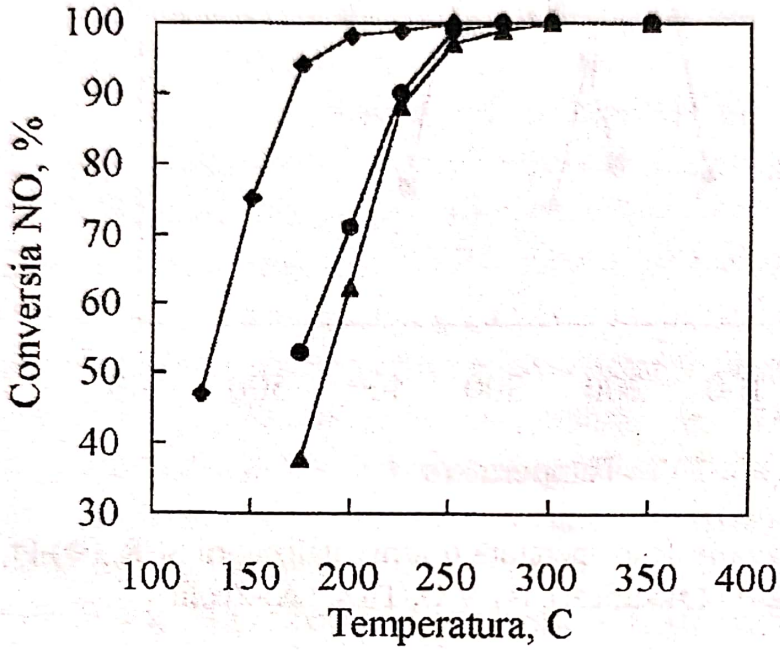


Fig. 2.6. Activitatea catalitică a V_2O_5 în conversia NO ;
(◆) - V_2O_5/TiO_2-SiO_2, (●) - V_2O_5/γ-Al_2O_3, (▲) - V_2O_5/SiO_2

Suportul poate avea un rol important și în stabilirea *rezistenței* catalizatorului față de anumiți contaminanți. In figura 2.7 este prezentată activitatea pentaoxidului de vanadiu depus pe diferite suporturi (V_2O_5/Al_2O_3, V_2O_5/SiO_2 și V_2O_5/TiO_2-SiO_2), în prezență de SO_2, la 230°C [53]. Se poate observa că alumina este un suport foarte sensibil la SO_2.

Catalizatorii de tip V_2O5/TiO_2 au o comportare remarcabilă în reducerea selectivă a oxizilor de azot cu amoniac. Insă este necesar de subliniat faptul că forma cristalografică a dioxidului de titan este foarte importantă. Astfel, TiO_2-*anatas* este cu mult mai performant decât TiO_2-*rutil* [32].

Scanned with OKEN Scanner

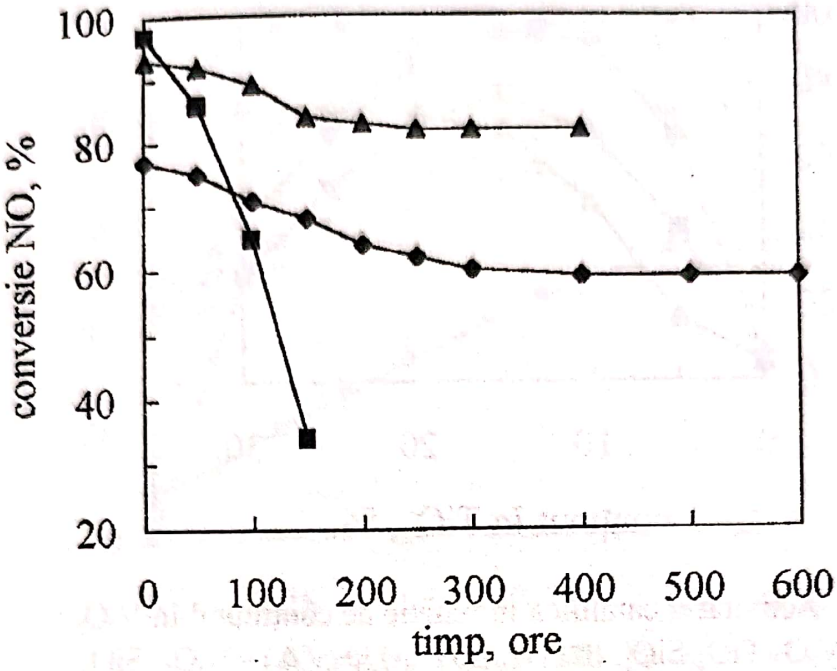


Fig. 2.7. Modificarea activității catalitice la prezența SO_2 ;
(◆) - V_2O_5/TiO_2-SiO_2, (■) - V_2O_5/Al_2O_3 (▲) - V_2O_5/SiO_2

Concentrația fazei active. Activitatea catalitică este în bună măsură dependentă de cantitatea de fază activă depusă pe suport. Relația de dependență este corelată cu natura sistemului catalitic și modul de preparare a acestuia. De exemplu, catalizatorul V_2O_5/TiO_2-SiO_2 are o activitate optimă pentru un conținut de 12-15 % V_2O_5 (gr), așa cum se poate remarca din figura 2.8 [85, pg. 447].

Scăderea activității la concentrații mai mari de 15 % V_2O_5 a fost explicată prin blocarea accesului în pori de către faza activă în exces [35]. Rezultate asemănătoare au fost raportate și de alți autori [32,50]. Este interesant de remarcat faptul că pentru domeniul de temperatură 350-500°C, activitatea catalizatorului V_2O_5/TiO_2 este independentă de conținutul în vanadiu .

Fukuzawa și Ishihara au arătat că activitatea rămâne constantă pentru catalizatorii ce conțin de la 1 la 20 % Cu pe Al_2O_3 [8]. Pentru un catalizator de tip zeolit Y în care ionii de sodiu au fost schimbați cu ioni de Cu^{2+}, s-a găsit o dependență liniară între conversia NO și conținutul în cupru [20].

Scanned with OKEN Scanner

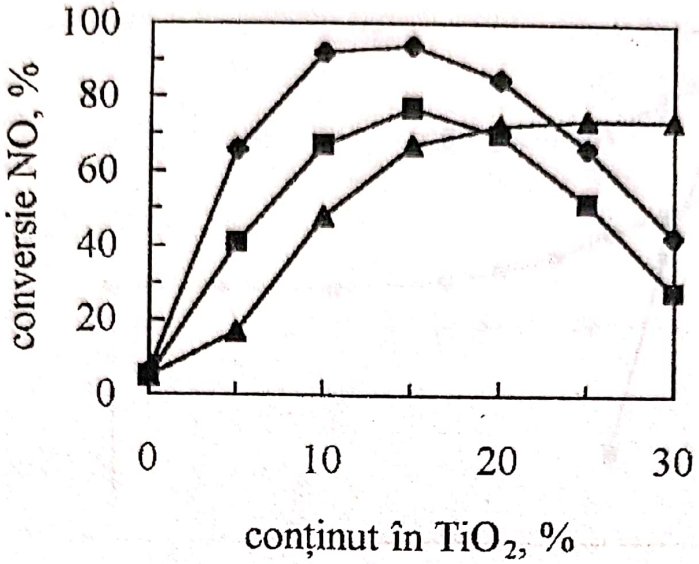


Fig. 2.8. Activitatea catalitică în funcție de conținutul în V_2O_5 ;
(◆) - V_2O_5/TiO_2-SiO_2, (■) - V_2O_5/γ- Al_2O_3, (▲) - V_2O_5/ SiO_2

Temperatura de calcinare. Acest factor poate influența atât *activitatea* cât și *suprafața specifică* a catalizatorului. De exemplu, pentru V_2O_5/SiO_2, cele două mărimi scad considerabil prin creșterea temperaturii de calcinare de la 200 la 500°C. Efectul este mai puțin pronunțat în cazul catalizatorului V_2O_5/TiO_2-SiO_2 [53]. Influența temperaturii de calcinare a fost urmărită și în cazul a doi catalizatori de tip Fe_2O_3/WO_3 și TiO_2/WO_3 [59]. Conversia maximă a NO, s-a înregistrat pentru temperaturi de calcinare de 400 și respectiv 650°C. Suprafețele specifice ale catalizatorilor sunt maxime tot pentru aceste valori termice.

Efectul prezenței și concentrației oxigenului. Așa cum s-a arătat într-un paragraf anterior, efluenții rezultați în diferitele procese de combustie conțin oxigen. Efectul acestui element într-un proces de reducere, cum este cel în discuție, poate fi extrem de important. Studiile numeroase efectuate au arătat că prezența oxigenului nu defavorizează reducerea oxizilor de azot cu amoniac, ci chiar măresc viteza de reacție [10, 22, 25, 27, 31, 35, 38, 49, 51, 57, 59, 66, 71, 86-88]. S-a constatat că o creștere a concentrației oxigenului de la 0,1 la 1,0% determină o creștere foarte accentuată a conversiei NO, pentru toate tipurile de catalizatori. Concentrațiile superioare au un efect foarte limitat.(v. figura 2.9) [25, 35, 71, 49, 86, 22].

Scanned with OKEN Scanner

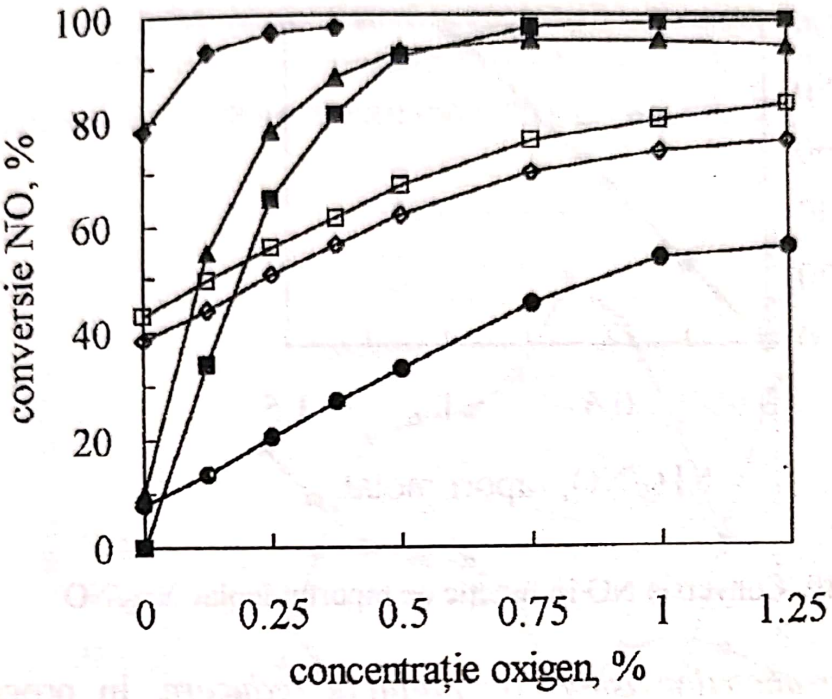


Fig. 2.9. Efectul concentrației de oxigen asupra conversiei NO ; (◆) - V_2O_5/ SiO_2, (■) - zeoliți, (▲) - CuO/Al_2O_3, (□)- V_2O_5/TiO_2-SiO_2, (à) - Fe_2O_3 /Cr_2O_3-Al_2O_3, (•) - V_2O_5.

Din această figură se poate observa că, în absența oxigenului , conversia oxidului de azot este foarte scăzută și chiar nulă în cazul zeoliților.

Efectul raportului amoniac/oxizi de azot. Relația dintre gradul de transformare a NO_x și raportul inițial NH_3/NO_x, în prezența diferiților catalizatori a fost urmărită în numeroase studii [8,37,49,50,57-59,63,71,86,88,89]. In cazul monoxidului de azot s-a observat că această dependență este liniară până la un raport molar NO/NH_3 aproximativ egal cu unu (figura 2.10)

Raportul molar NH_3/NO_2, pentru care conversia este maximă, trebuie să fie de 1,3 [71,58,89], ceea ce arată că reducerea are loc după următoarea reacție:

$$6\,NO_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O$$

Subliniem faptul că temperatura de reacție, precum și viteza spațială a gazelor, pot modifica dependența dintre conversia NO_x și raportul NO_x/NH_3.

Scanned with OKEN Scanner

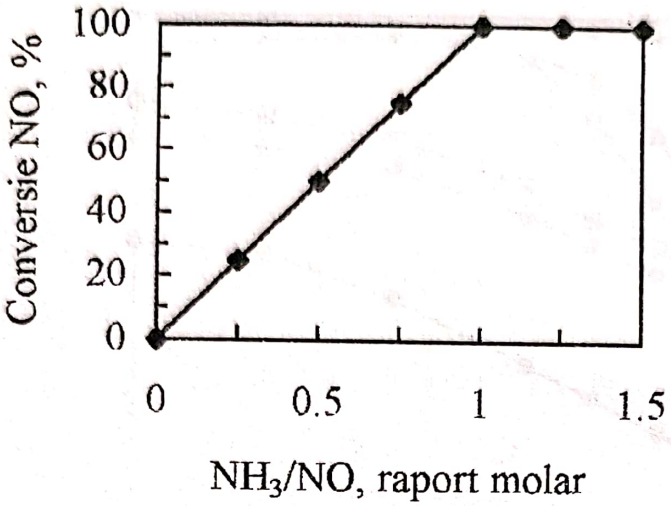


Fig. 2.10. Conversia NO în funcție de raportul molar NH_3/NO

Efectul parametrilor asupra agentului de reducere. In procesul de reducere a oxizilor de azot cu amoniac au loc mai multe reacții, cele mai importante fiind prezentate în debutul acestui paragraf.

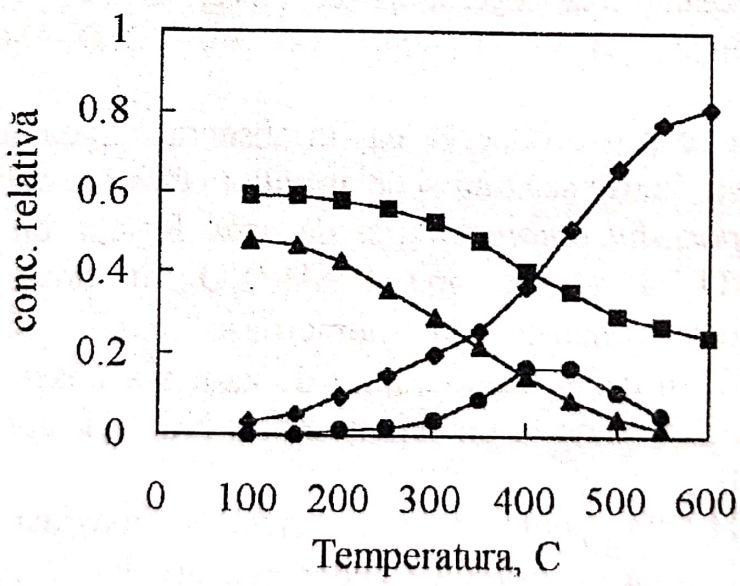


Fig. 2.11. Reducerea NO pe un catalizator V_2O_5 în absența oxigenului;
(◆)-N_2, (■)-NH_3, (▲)-NO, (•)-N_2O.

Se poate remarca faptul că amoniacul este implicat în două tipuri de reacții:

Scanned with OKEN Scanner

reducerea oxizilor de azot (reacţiile 1,2,4,5,8,9) şi oxidarea sa (reacţiile 3,6,7). S-a constatat că oxidarea amoniacului are loc în special la temperaturi ridicate. O imagine completă a rolului jucat de temperatură şi oxigen în competiţia dintre aceste reacţii este dată de figurile 2.11 şi 2.12 [21].

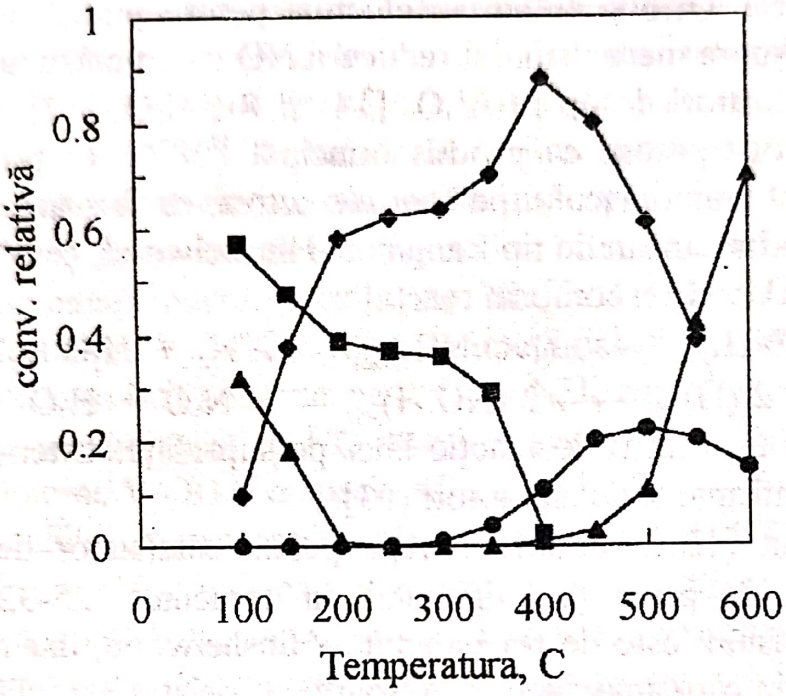


Fig. 2.12. Reducerea NO pe un catalizator V_2O_5, în prezenţa oxigenului; (◆)-N_2, (■)-NH_3, (▲)-NO, (•)-N_2O.

In prezenţa oxigenului se observă că: reducerea NO este completă la 200°C, oxidarea amoniacului la N_2O începe la 350°C şi oxidarea la NO începe la 400°C. In absenţa oxigenului, nu se formează NO, iar reducerea NO continuă până la temperaturi înalte. In ambele cazuri se observă o creştere pronunţată a cantităţii de azot elementar la cca. 500°C. Acesta este rezultatul reacţiei de descompunere a amoniacului [21,49]. Studiile privind oxidarea amoniacului în absenţa oxizilor de azot, confirmă observaţiile prezentate mai sus [21,27].

Cinetica şi mecanismul reducerii NO_x cu amoniac. Literatura de specialitate oferă un volum important de informaţii cu privire la cinetica şi mecanismul reacţiei de reducere a oxizilor de azot cu amoniac. Tipuri diferite de catalizatori şi suporturi, condiţii variate de operare, precum şi

compoziţii diverse ale efluenţilor de reacţie, au fost utilizate în aceste investigaţii. In cele ce urmează, vom prezenta rezultatele reprezentative obtinute în prezenţa celor mai performanţi catalizatori: metale nobile şi pentaoxid de vanadiu.

Metale nobile. Otto şi colab. au efectuat pentru prima dată investigaţii sistematice asupra mecanismului reducerii NO cu amoniac, în absenţa oxigenului, pe catalizatori de tip Pt/Al_2O_3 [14] şi Ru/Al_2O_3 [17]. Utilizand ^{14}NO şi $^{15}NH_3$, autorii găsesc ca produs principal $^{14}N^{15}N$. Ei presupun o adsorbţie disociativă a amoniacului pe centrele active, cu formarea $(NH_2)_{ads}$ şi $(H)_{ads}$, şi admit un mecanism de tip Langmuir-Hinshelwood, ce conduce la formarea de N_2, N_2O şi H_2O, conform reacţiilor:

$$(NO)_{ads} + (NH_2)_{ads} \longrightarrow (NO.NH_2)_{ads} \longrightarrow N_2 + H_2O + 2\,*$$

$$2\,(NO)_{ads} + 2\,(H)_{ads} \longrightarrow 2\,(NO.H)_{ads} \longrightarrow N_2O + H_2O + 4\,*$$

unde (*) reprezintă un centru de reacţie liber pe suprafaţă. Ulterior, acest mecanism a fost confirmat şi de alţi autori [93].

Meier şi Gut [12] studiază reacţia pe un catalizator de platină depusă pe alumină, în prezenţa oxigenului, în domeniul 125-325°C. Ei consideră că mecanismul este de tip Langmuir-Hinshelwood, dar nu admit modelul anterior, prin care amoniacul se adsoarbe disociativ.

Gland si Korchak [94] propun următoarele etape pentru formarea azotului elementar:

$$(NO.H)_{ads} + (H)_{ads} \longrightarrow (N)_{ads} + H_2O + *$$

$$2\,(N)_{ads} \longrightarrow N_2 + 2\,*$$

Combinând mecanismele Otto si Gland, Takoudis şi Schmidt [3] propun următoarea lege cinetică pentru reducerea NO:

$$r = k_1 \cdot p_{NO} \cdot p_{NH_3}^{0.5} / (1 + k_2 \cdot p_{NO})^2$$

Expresii asemănătoare, derivând din aceasta, au fost propuse ulterior [2,5].

Catalizatori cu vanadiu. Oxidul de vanadiu este unul dintre cei mai performanţi catalizatori pentru reducerea selectivă a oxizilor de azot cu amoniac, atât din cauza activităţii sale remarcabile la temperaturi coborâte (<400°C), precum şi datorită rezistenţei sale la prezenţa unor otrăvuri, în mod particular a dioxidului de sulf. De aceea un numar mare de studii referitoare la mecanismul şi cinetica acestei reacţii au fost efectuate chiar pe forme comerciale ale acestui catalizator. Tehnicile de investigare au fost şi

Scanned with OKEN Scanner

ele dintre cele mai performante: IR, FT-IR, MS, măsuratori volumetrice, RMN, XPS, TPR, Laser Raman. Au fost propuse atât mecanisme de tip Langmuir-Hinshelwood (L-H), cât și Eley-Rideal (E-R). In cele ce urmează se prezintă o sinteză a celor mai reprezentative informații oferite de literatura de specialitate în această problemă.

Conform mecanismului L-H reacția chimică are loc numai între speciile adsorbite pe centrele active ale catalizatorului. Un astfel de mecanism a fost propus în câteva studii ce vizează reducerea NO cu amoniac [43,95-97,99]. Referitor la natura speciilor implicate în reacție, precum și cea a centrelor active, există însă opinii diferite. Astfel, Takagi și colab. [95,96] consideră că reacția are loc între NO (adsorbit sub formă de N_2O) și amoniac (adsorbit în formă NH_4^+). Odriozola [99] apreciază că sistemul catalitic V_2O_5/TiO_2 este bifuncțional și consideră că reacția se desfășoară între NO adsorbit pe TiO_2 și NH_3 adsorbit pe V^5. In alte studii [43,97] se menționează că NO reacționează cu NH_3 adsorbit pe un centru dual, ce contine V-OH și o specie adiacentă V=O.

Studiile spectroscopice [45,47,98,100,101,102,110] și măsurătorile cinetice [41,42,102] infirmă însă prezența unor cantități importante de NO în formă adsorbită pe suprafața catalizatorului. In schimb, în condițiile de reacție, amoniacul este puternic reținut, atât pe centrele acide Bronsted cât și Lewis. Acestea sunt dovezi evidente în favoarea mecanismului de tip E-R, conform căruia reacția are loc între o specie adsorbită și una aflată în fază gazoasă. Pe baza acestor observații a fost propus un mecanism ciclic [102] ce comportă câteva etape:

- adsorbția amoniacului,
- activarea amoniacului adsorbit,
- reacția amoniacului activat cu NO în stare gazoasă sau slab adsorbită.

Utilizând tehnici moderne (FT-IR *in situ* și MS "on-line"), Topsoe și colab. [46,47] au obținut recent detalii suplimentare asupra speciilor prezente pe suprafața catalizatorului și în amestecul de reacție. S-a stabilit că pe suprafața catalizatorului sunt prezente centre acide Lewis și Bronsted, acestea din urmă fiind asociate cu speciile V^{5+}-OH. Rezultatele obținute, asociate cu cele precedente [44,45,100], au condus la următoarele concluzii generale privind mecanismul de reducere selectivă a NO cu amoniac:

- speciile derivate de la amoniac sunt cele mai abundente pe suprafața catalizatorului,

Scanned with OKEN Scanner

- centrele acide Bronsted (V^{5+}-OH) sunt cele active în SCR,
- adsorbția amoniacului pe aceste centre este un proces de echilibru,
- activarea amoniacului prin reacţia cu speciile vanadil (V=O) de pe suprafață este o etapă necesară în proces,
- cantitatea de NO pe suprafață este redusă,
- SCR presupune reacţia dintre speciile de amoniac de pe suprafață cu NO din faza gazoasă sau slab adsorbit; rezultă azot, apă, concomitent cu o reducere parţială a catalizatorului,
- centrele catalitice reduse se oxidează cu O_2, închizându-se în acest mod ciclul catalitic.

Acest mecanism, care este o combinaţie a catalizei acide cu cea redox, poate fi descris de următoarele ecuații chimice [110]:

(1) $NH_3 + V^{5+}\text{-}OH \Longleftrightarrow V\text{-}ONH_4$

(2) $V\text{-}ONH_4 + V{=}O \Longleftrightarrow V\text{-}ONH_3\text{-}V^{4+}\text{-}OH$

(3) $NO + V\text{-}ONH_3\text{-}V^{4+}\text{-}OH \longrightarrow N_2 + H_2O + V^{5+}\text{-}OH + V^{4+}\text{-}OH$

(4) $2\ V^{4+}\text{-}OH \Longleftrightarrow H_2O + V^{3+} + V{=}O$

(5) $O_2 + 2\ V^{3+} \longrightarrow 2\ V{=}O$

(6) $H_2O + V^{5+}\text{-}OH \Longleftrightarrow V^{5+}\text{-}OH_3O$

Pornind de la această schemă de reacţii, și în condițiile unor ipoteze simplificatoare (ex. concentrația apei este suficient de mică pentru ca etapa a 4-a să fie ireversibilă, concentrația speciilor V=O este mult mai mică decât cea a centrelor acide etc), Topsoe și colab.[110] au găsit următoarea lege cinetică ce poate descrie procesul de reducere selectivă a NO cu amoniac:

$$r = \frac{\alpha^2}{\beta}\left[\gamma - (\gamma^2 + \beta.S/\alpha)^{1/2}]^2\right]$$

unde:

$$\alpha = \frac{k_2 k_3 p_{NO} K_1 p_{NH_3}}{(k_{-2} + k_3 p_{NO})(1 + K_6 p_{H_2O} + K_1 p_{NH_3}) + k_2 K_1 p_{NH_3}}$$

$$\beta = 16 k_4 k_5 p_{O_2}$$

$$\gamma = (2 k_5 p_{O_2})^{1/2} + k_4^{1/2}$$

S = raportul centrelor V=O și V^{5+}-OH de pe suprafața curată, proaspăt oxidată, a catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Un număr important de studii cinetice asupra reducerii selective a NO_x cu amoniac au fost efectuate anterior investigaţiilor lui Topsoe, ele fiind în detaliu prezentate într-o lucrare de sinteză [85]. Este important de subliniat faptul că, aproape în toate cazurile, ordinele parţiale de reacţie în raport cu NO şi NH_3 sunt subunitare [25,27,37,40,50,111-113] şi doar izolat ele au fost găsite ca fiind egale cu unitatea [31,52]

- ***Reducerea NO cu hidrocarburi***

Aşa cum s-a arătat mai sus, reducerea selectivă a NO cu amoniac este metoda curent aplicată pentru depoluarea surselor staţionare. Metoda are totuşi câteva inconveniente:

- este necesară o dozare foarte exactă a cantităţii de amoniac, pentru a evita eliminarea excesului în atmosferă;
- metoda nu poate fi aplicată la sursele mobile (ex.automobile);
- o componentă a catalizatorilor consacraţi, vanadiul, este cunoscut prin toxicitatea sa ridicată.

O tehnică lansată recent, care poate elimina aceste neajunsuri, este reducerea catalitică selectiva a oxidului de azot cu hidrocarburi. Reacţia este realizată în condiţii apropiate de cele reale, adică în mediu oxidant (exces de oxigen) şi la concentraţii mici de NO.

$$NO + \text{hidrocarburi} + O_2 \longrightarrow N_2 + CO_2 + H_2O$$

Acest proces catalitic a fost realizat pentru prima dată în anul 1990, pe zeoliţi schimbati ionic cu cupru, independent, de către echipele conduse de Held [114] şi respectiv Iwamoto [115,116]. Perspectivele deosebite oferite de această metodă au stimulat enorm investigatiile în domeniu, numărul publicaţiilor [117 şi referinţele corespunzatoare] şi brevetelor [118] fiind impresionant. Pentru a avea doar o imagine în acest sens, menţionăm că în anul 1992, în Japonia, au fost elaborate 164 de brevete în domeniul reducerii catalitice a NO cu hidrocarburi [118].

O mare varietate de zeoliţi schimbaţi ionic, de tip : *Cu-* [118-132], *Fe-* [118-120,129-132,134], *Pt-* [118,135-140], *Co-* [118,128,141-148], *Ga-* [149-157], *Ce-* [118,154-157], *H-* [118,131,157,148] *-zeolit* au dovedit certe performanţe în această reacţie. Interesante sunt şi sistemele catalitice de tip metal nobil (în special *platina*) depus pe un suport (ex. *alumină)* [118,122,160-172].

Rezultate promițătoare s-au obținut și pe alte categorii de catalizatori solizi:
- *metale tranziționale suportate* [163,173,174]
- *oxizi metalici* [118,174-177]
- *argile intercalate* [178]
- *perovskiți* [179-181]
- *superacizi* [182].

O sinteză a celor mai reprezentative rezultate obținute pe diferite sisteme catalitice este prezentată în continuare.

Reducerea NO cu hidrocarburi pe zeoliți

a) Influența naturii zeolitului

Zeoliți schimbați ionic cu cupru. Cu-ZSM-5 este primul catalizator care a dovedit activitate în reducerea selectivă a NO cu hidrocarburi, în mediu oxidant [114-116]. Interesant este faptul că, până în prezent, el este considerat ca fiind cel mai activ între toate sistemele catalitice testate. Activitatea acestui catalizator este dependentă de o serie de elemente, mai importante fiind: natura hidrocarburii, structura zeolitului și temperatura de reacție.

Fără a se face o generalizare, se admite totuși că hidrocarburile nesaturate (etena, propena, butena) sunt mai active și selective în raport cu hidrocarburile saturate (metan,etan, propan) [132,183].Pentru un catalizator dat, se constată că viteza de reacție înregistrează un maxim pentru o anumită temperatură (notată *Tm*). Această valoare este dependentă de *tipul de catalizator* și de *natura hidrocarburii*. De exemplu, pentru Cu-ZSM-5, Tm este 250, 325 și 300°C pentru reducerea cu etenă, propenă și respectiv butenă [129-131]. Tm depinde și de *natura cationului* de schimb. In figura 2.13 se observă diferențe nete pentru catalizatori de tip ZSM-5 schimbați ionic cu diferiți cationi.

Structura zeolitului este de asemenea importantă în stabilirea performanțelor catalitice [129-131]. Astfel, pentru Cu-zeolit, în care zeolitul este: ZSM-5 (Si/Al=11,7), ferrierit (Si/Al=6,2), mordenit (Si/Al=5,3), L (Si/Al=3,0) și Y (Si/Al=2,8), s-a găsit că ZSM-5 este cel mai activ și Y este cel mai puțin activ. Pentru reducerea NO cu etenă s-a stabilit că forma Cu-ZSM-5 este mai eficientă decât Cu-MOR [184].

Scanned with OKEN Scanner

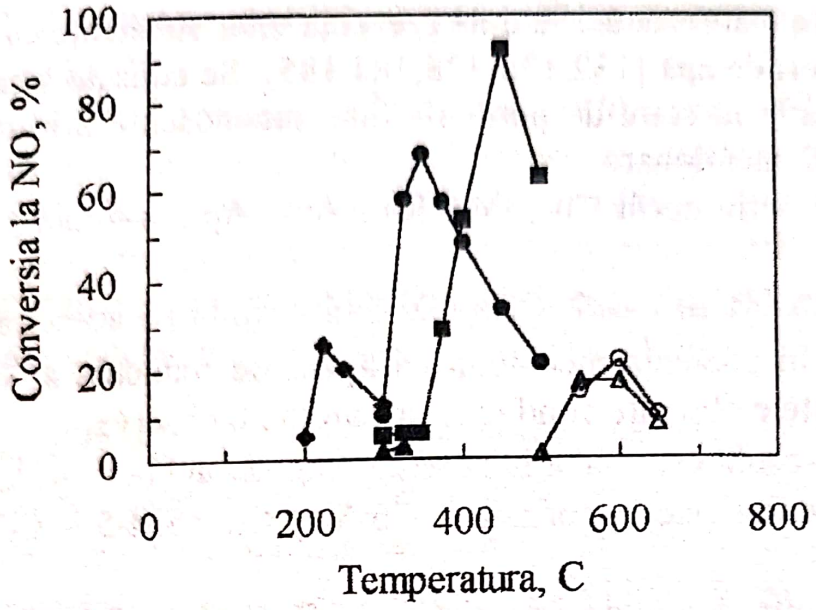


Fig. 2.13. Influența temperaturii asupra activității catalitice a zeolitului ZSM-5 schimbat ionic; NO=1000ppm, C_2H_4=250ppm, O_2=2%, cat.:0.5g, F=150cm^3/min; (◆)-Pt-MFI 97, (■)-Co-MFI 94, (▲)-Fe-MOR 71, (Δ)-Ag-MFI 90, (o)-Zn-MFI 90, (•)-Cu-MFI 94

Activitatea catalizatorului este dependentă și de *conținutul* de cupru [129-131]. S-a observat o creștere a activității până la un grad de schimb cu ioni de cupru de 80%, după care apare o ușoară scădere. Se sugerează de asemenea că prezența unui *co-cation* de schimb (Ca, Sr, Fe, Ni) ameliorează performanțele catalizatorului Cu-ZSM-5 [185].

Zeoliti schimbati cu fier sunt catalizatori ce conduc la rezultate promițătoare. Ca și în cazul precedent, natura zeolitului este importantă. De data aceasta Fe-MOR este cel mai activ, în timp ce Fe-L este cel mai puțin activ. Activitatea Fe-MOR crește liniar până la un grad de schimb de cca. 60 %, după care rămâne constantă. O explicație posibilă pentru comportarea diferită a celor două formule Cu-zeolit și Fe-zeolit, poate fi asociată cu proprietățile redox și configurațiile geometrice ale cationilor de schimb, influențate în mod diferit de structura zeolitului.

Zeoliti schimbati cu platina prezintă unele particularități față de Cu- și Fe-zeolit:

- Tm este mai coborâtă: 200-225°C pentru Pt-ZSM-5 [85,135], 250-320°C

Scanned with OKEN Scanner

pentru Cu-ZSM-5

- Pt-ZSM-5 este mai rezistent față de prezența unor substanțe ca dioxidul de sulf și vapori de apă [132,136-138,184,185]. Se consideră că o parte din metal se află în stare de particule fine, recunoscute prin rezistența lor la condițiile menționate

Pt-zeolit este mai activ decât Cu-, Pd-, Rh-, Au-, Ag-, Ir-zeolit [138,139, 186].

Zeoliti schimbati cu cobalt. Cele mai multe studii pe acest catalizator au fost efectuate în prezența metanului ca agent de reducere a NO [141-145,187]. Rezultatele obținute conduc la următoarele observații:

- activitatea Co-zeolit este slabă în absența oxigenului [141-147]
- structura zeolitului este importantă : Co-Y < Co-ZSM-5 < Co-Ferierit [141,143-145]
- doar cobaltul introdus ionic este activ; Co_3O_4 și CoO, depuși pe Al_2O_3 sau SiO_2-Al_2O_3 sunt complet inactivi [143].

Zeoliti schimbati cu galiu. Ga-zeolit s-a dovedit un catalizator activ în reducerea NO cu hidrocarburi ca: metan, etan și propan [149-151,153]. El este performant doar în exces de oxigen, fiind sensibil la prezența apei. Ga-ZSM-5 este structura cea mai activă, în timp ce Ga-Y este cel mai puțin activ.Catalizatorii cu galiu sunt mai selectivi decât cei cu cobalt în reducerea cu metan.

Zeoliti in forma H. Este interesant de remarcat că la temperaturi ridicate, zeoliții, chiar în forma H, pot cataliza reducerea NO cu hidrocarburi [163]. Activitatea lor este intermediară față de o serie de cationi metalici (etenă cu 2% oxigen)[131]:

Ag-, Co-, Cr-, Zn-ZSM-5 > ***H-ZSM-5*** > *Mn-, Fe-, Ca-, La-, Pd-, Cr-ZSM-5*

In reducerea cu metan, forma H a zeolitului ZSM-5 este mai puțin activă decât cel cu Co [143], Ga [150,152] sau Pd [188]. Natura zeolitului este de asemenea importantă în stabilirea activității:

H-MOR (Si/Al=10) > H-ZSM-5 (Si/Al=31,4) > HY (Si/Al=24,).

H-ZSM-5 este însă foarte sensibil la umiditate.

Alti zeoliti. Pe lângă cele menționate mai sus, alte structuri zeolitice au fost testate în reducerea NO cu hidrocarburi:

- *zeoliți* de tip Y, X, MOR, *schimbați ionic* cu diferite metale tranziționale

Scanned with OKEN Scanner

cum sunt Ni, Cr, Mn, V, Ag, Ir, Pd, La, Na, Zn, Ce, Pr [129,131,133, 154,188]. Rezultatele sunt inferioare zeoliţilor cu cupru pentru temperaturi mai mici de 350°C.

- *metalosilicaliţi* - zeoliţi substituiţi izomorf în structura MFI cu Al, Ga, B, Fe, Mn, Cr, Cu [189,190]. Interesante sunt rezultatele obţinute pe zeoliti cu Fe, Mn şi Cr. Se consideră că efectul sinergetic al proprietăţilor acide ale zeolitului şi proprietăţile redox ale metalului este hotărâtor pentru acţiunea catalitică. Remarca a fost confirmată şi în cazul altor metalosilicati ce conţin cele două funcţiuni catalitice: H-Co-ZSM-5 şi H-Ni-ZSM-5 [163].

b) Efectul unor substanţe asupra activităţii catalizatorilor

Efectul oxigenului. Oxigenul este considerat ca un promotor al reacţiei de reducere a oxidului de azot [130]. Viteza de reacţie creşte până la o concentraţie de 1-2% oxigen [130,132], după care scade uşor. Concentraţii ridicate de oxigen, precum şi operarea la temperaturi înalte sunt nefavorabile procesului, deoarece se intensifică reacţia de combustie a hidrocarburii [154,157,183,184,192].

Efectul dioxidului de sulf. Dacă în reacţia de descompunere a NO, dioxidul de sulf este otravă pentru Cu-ZSM-5, nu acelaşi lucru se întâmplă în cazul reducerii cu hidrocarburi a NO pe acelaşi catalizator, unde efectul este foarte redus [119,130,132]. Expunerea îndelungată la SO_2 conduce însă la dezactivarea catalizatorilor [184]. Efectul SO_2 este mai pronunţat la temperaturi coborâte, unde capacitatea sa de adsorbţie este mai mare [190,193]. Printre catalizatorii cu rezistenţă mare la acţiunea dioxidului de sulf se pot aminti Fe-silicat şi Pt-zeolit.

Efectul apei. Apa este o componentă majoră a efluenţilor gazoşi rezultaţi din procesele de combustie. Studiile efectuate subliniază efectul dezactivant al apei asupora catalizatorilor ZSM-5 schimbaţi cu Cu sau alte metale tranziţionale [119,132,133,136,195]. Gradul de dezactivare depinde însă de cantitatea de apă şi temperatură. Apa nu afectează activitatea catalitică a zeoliţilor conţinând metale nobile [13].

Efectul poate fi *reversibil*, cauzat probabil de adsorbţia competitivă a apei pe cationii metalelor tranzitionale sau *ireversibil*, prin expunerea catalizatorului la gaze umede, un timp lung, la temperaturi ridicate. In acest din urmă caz au loc două procese, cu acţiune nocivă asupra performanţelor

Scanned with OKEN Scanner

catalizatorului:

- sinterizarea cuprului, cu generarea oxidului de cupru, inactiv în reacţie;
- dealuminarea catalizatorului, prin migrarea aluminiului din reţea [196,198].

Prezenţa apei modifică şi legile cinetice ale descompunerii NO, apa fiind în competiţie de adsorbţie cu NO.

c) Mecanismul reacţiei

Au fost avansate mai multe ipoteze privind modul de acţiune al catalizatorilor zeolitici în reducerea NO cu hidrocarburi. Unele atribuie activitatea catalitică funcţiei acide a zeolitului [130,163,189]; se apreciază că însuşi tipul de aciditate (Bronsted sau Lewis) poate fi important în această reacţie [152]. In alte cazuri, rolul principal este atribuit cationului metalic, ca funcţiune redox [130,189]. Se pare însă că ideea cooperării celor două funcţiuni este cea mai plauzibilă [189].

Părerile cu privire la schema de reacţii ce au loc în procesul reducerii NO, sunt cel puţin la fel de împărţite. Variantele propuse pot fi grupate, în funcţie de etapele mari ale transformării, astfel:

(a) - se consideră că în prima etapă se formează intermediari oxigenaţi ai hidrocarburilor, capabili apoi să reducă selectiv oxidul de azot, în prezenţa excesului de oxigen [131,164,183,184,199].

$$C_xH_y \xrightarrow{O_2} C_xH_y(O) \xrightarrow{NO,O_2} CO_2(CO) + N_2 + H_2O$$

(b) - se consideră că iniţial se formează dioxid de azot, care va oxida în continuare hidrocarburile [157,164,166,200,201,157].

$$NO \xrightarrow{O_2} NO_2 \xrightarrow{C_xH_y} (C_xH_yO_z) \xrightarrow{NO_x} CO_2(CO) + N_2 + H_2O$$

(c) - în prima etapă oxidul de azot se descompune în elemente, hidrocarbura având rolul de a reactiva suprafaţa catalizatorului, prin consumarea oxigenului puternic reţinut prin adsorbţie.

$$2\,NO \longrightarrow N_2 + 2\,O(ads)$$

$$Hidrocarbură + O(ads) \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Au fost propuse şi alte specii intermediare, cum ar fi compuşi organici cu azot [201] sau depozite de cocs [202].

Scanned with OKEN Scanner

Reducerea oxidului de azot cu hidrocarburi pe metale nobile pe suport

Din cele prezentate mai sus se observă că zeoliții schimbați ionic cu diferiți cationi metalici sunt catalizatori activi în reducerea oxidului de azot cu hidrocarburi, dar ei sunt puțin rezistenți la tratamente hidrotermale sau cu SO_2. Excepție fac zeoliții schimbați cu platină. Pornind de la aceste rezultate, au fost testați în proces catalizatori de tip platină depusă pe suport. Primele informații, care datează din 1991 [163], arată că reducerea NO cu propan sau propenă la temperaturi joase, se poate realiza la fel de bine atât cu Pt-zeoliti cât și cu Pl/Al_2O_3.

Studiile ulterioare au demonstrat că performanțele catalitice sunt puternic influențate de o serie de factori, cum ar fi:

- natura și dispersia metalului,
- gradul de încărcare a suportului,
- natura suportului,
- temperatura de operare,
- prezența dioxidului de sulf.

S-a observat că platina este, de departe, cel mai activ între metalele nobile depuse pe suport. Activitatea catalizatorilor cu Rh, Ru, Pd este inferioară, iar temperaturile pentru care conversia NO este maximă (Tm) sunt mai ridicate decât în cazul platinei [163,167,168,184,203]. Catalizatorul cu platină este și cel mai rezistent la prezența apei și a dioxidului de sulf [126,271].

Conținutul de platină este de asemenea important în stabilirea performanței catalitice. S-a observat că o creștere a procentului de metal de la 0,1 la 2%, conduce la o scădere a lui Tm de la 350°C la 225°C [169,171]. In ceea ce privește dispersia, rezultatele cele mai bune se obțin pentru o dispersie medie a platinei [170].

Activitatea metalului este puternic legată de natura suportului. Astfel, alumina este mult mai eficientă decât alți oxizi (SiO_2, TiO_2, ZnO sau ZrO_2) pentru platină sau rodiu [163,203].

Referitor la mecanismul reducerii NO cu hidrocarburi pe catalizatori de acest tip, au fost propuse câteva variante. Se consideră că prima etapă poate fi:

- oxidarea NO la N_2O [117],

Scanned with OKEN Scanner

- oxidarea parţială a hidrocarburii [164],
- descompunerea NO în elemente [169,171].

In acest ultim caz, Burch şi colab. consideră că rolul hidrocarburii este de a reduce forma oxidată a platinei, generând centre metalice active. Oxidul de azot se adsoarbe şi disociază pe aceste centre, speciile rezultate generând, prin recombinare, N_2 şi N_2O, reoxidând totodată centrele metalice. Rolul oxigenului a fost atribuit reacţiei sale cu fragmentele de hidrocarbură de pe catalizator, prevenind astfel blocarea centrelor active prin cocsare.

Din punct de vedere practic, catalizatorii de tip Pt/suport au însă două *dezavantaje* mari (figura 2.14).

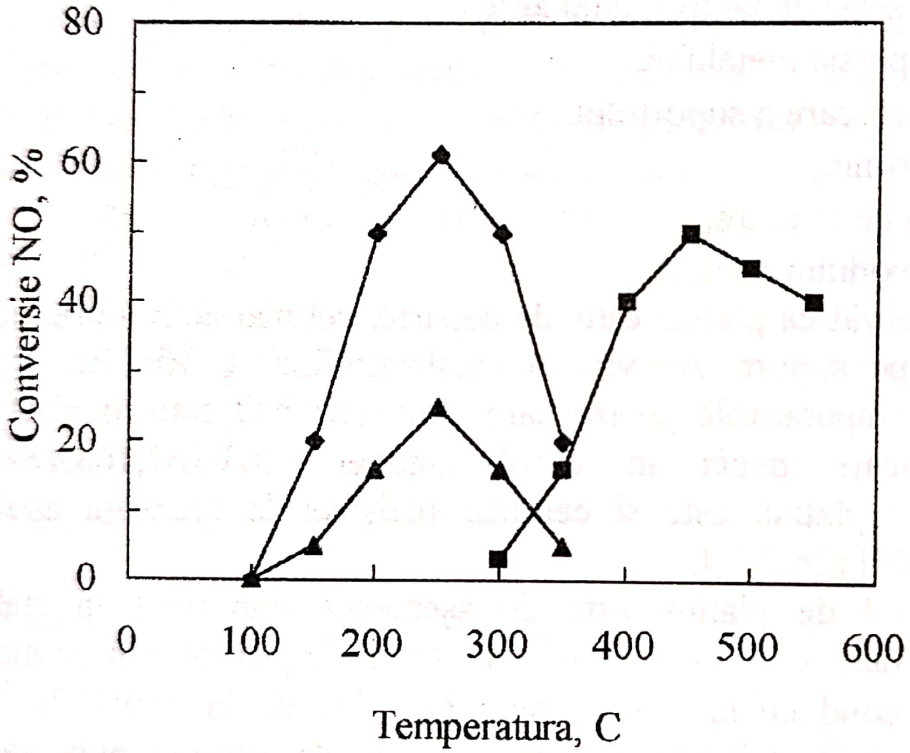


Fig. 2.14. Conversia NO_x cu propenă pe catalizatori tip Pt şi Cu-ZSM-5; (◆)-Pt, (■)-Cu/ZSM-5, (▲)-randament la N_2O (catal.Pt).

Aceste dezavantaje sunt:

- domeniul foarte îngust de temperatură pentru care activitatea este bună,
- cantitatea mare de N_2O (un poluant puternic) ce rezultă ca subprodus [205].

In figura de mai sus sunt evidenţiate cele doua aspecte, alături de comportarea unui catalizator de tip Cu-ZSM-5.

Scanned with OKEN Scanner

- ***Reducerea NO cu monoxid de carbon***

Reducera oxidului de azot cu CO poate conduce fie la azot elementar:

$$NO + CO \longrightarrow 1/2\ N_2 + CO_2$$

fie la protoxid de azot:

$$2\ NO + CO \longrightarrow N_2O + CO_2$$

Din raţiuni ecologice (N_2O este un redutabil gaz cu efect de seră),este de preferat ca reducerea să se realizeze doar după prima reacţie.

Catalizatori. Unul dintre primele studii cu caracter sistematic a fost elaborat de către Kobylinski şi Taylor [206]. S-a utilizat un exces de CO (favorabil reducerii NO la azot), în prezenţă de catalizatori metalici (0,5 % metal din grupa a VIII-a secundară, depus pe alumină). Temperaturile de "*demi-reacţie*" (reprezentând temperatura la care se realizează o conversie de 50%) permit ordonarea acestor catalizatori astfel:

$$Ru\ (205\,℃) > Rh\ (296\,℃) > Pd\ (431\,℃) > Pt\ (471\,℃)$$

Dacă se exceptă rutheniul (inutilizabil, datorită volatilităţii ridicate a oxidului său), cel mai bun catalizator este rhodiul.

Aceste rezultate au fost confirmate de studii ulterioare, dovedindu-se că *rhodiul* este metalul cheie în procesele de reducere a oxizilor de azot [182]. In cazul acestui metal, *suportul* este foarte important în stabilirea activităţii catalitice [207]. Pentru diferiţi oxizi utilizaţi ca suport, (4,2-4,6% Rh, 210°C) valorile relative ale vitezelor de reducere a NO (în paranteze) sunt următoarele:

$$TiO_2\ (9,5) > La_2O_3\ (5,8) > SiO_2\ (5,2) > MgO\ (3,6) > Al_2O_3\ (1)$$

De remarcat este faptul că procentul de N_2O rezultat este important, în special la temperaturi mai mici decât 200°C.

In ceea ce priveşte rolul *dispersiei* metalului pe suport, pentru un catalizator de tip 1 % Rh pe SiO_2, modificat cu Mo, Ce şi Nb, s-a constat că cele mai active sunt particulele de talie mare [208].

S-a observat că *oxidul de ceriu* (ceria), introdus în formulele catalitice de tip rhodiu pe suport, are un efect favorabil pentru reacţia analizată. [209-211,179,212] Astfel, 2-9 % Ce (sub formă de CeO_2), adăugată la un catalizator 0,014 % Rh/Al_2O_3 creşte activitatea de 5 ori (se reduce energia de activare a reacţiei de la 120 kJ/mol pentru A_2O_3 la 80 kJ/mol pentru CeO_2-Al_2O_3)[213]. Se consideră că *ceriul* este un important promotor în reacţia de reducere a NO cu CO [212]. Rolul său este multiplu:

Scanned with OKEN Scanner

- stochează oxigenul
- stabilizează metalul și suportul
- suprimă formarea protoxidului de azot
- modifică cinetica reacției.

Si alte adaosuri pot avea efecte favorabile în actul catalitic al metalelor nobile. De exemplu, oxizii de cobalt ameliorează atât activitatea cât și selectivitatea unui catalizator de tip Pt/SiO_2 [181]. Efecte asemănătoare s-au înregistrat în cazul catalizatorilor de platină suportată, modificați cu WO_3 [214] și MoO_3 [215]. Tot din categoria catalizatorilor metalici, pot fi amintiți $Pd/La_2O_3/Al_2O_3$ [216] și $Pd/MoO_3/Al_2O_3$ [217].

Sitele moleculare zeolitice și nonzeolitice (ZSM-5, AlPO, SAPO, APSO, etc) schimbate ionic cu cationi metalici au dovedit de asemenea, activitate și selectivitate bune în reacția de reducere a NO cu CO [217,218].

Mecanismul reactiei. Mecanismul cel mai plauzibil pentru reducerea NO cu CO este cel propus de de către Harrison și colab. [219,220]. Acesta comportă următoarele etape:

- adsorbția reactanților pe centrele active (*):

$$CO + * \Longleftrightarrow CO*$$
$$NO + * \Longleftrightarrow NO*$$

- descompunerea oxidului de azot:

$$NO* + * \longrightarrow N* + O*$$

- reacții pe suprafață ale speciilor azotate :

$$NO* + N* \longrightarrow N_2 + O* (+ *)$$
$$NO* + N* \longrightarrow N_2O* + *$$

- desorbția sau descompunerea produselor :

$$N_2O* \Longleftrightarrow N_2O + *$$
$$N_2O* \Longleftrightarrow N_2 + O*$$
$$2\,N* \longrightarrow N_2 + 2*$$

- formarea dioxidului de carbon

$$CO* + O* \longrightarrow CO_2 + 2*$$

Observatiile cinetice privind reacția de reducere a NO cu CO pot fi sintetizate astfel:

⇒ etapa cheie este descompunerea NO, care condiționează în mare parte activitatea globală a catalizatorului;

Scanned with OKEN Scanner

⇒ la temperatură joasă are loc în principal reacția dintre NO* și N*, care ulterior poate conduce fie la N_2, fie la N_2O. La temperatură mai ridicată, reacția favorizată este combinarea atomilor de azot, cu formare de N_2. Selectivitatea poate ajunge la 100 % începând cu 300°C.

⇒ particulele mai mari de metal favorizeaza reacția de formare a N_2O, în specilal la temperaturi coborâte.

- ***Reducerea NO cu hidrogen***

In principiu, trei reacţii pot avea loc în procesul de reducere a oxidului de azot cu hidrogen:

$$NO + H_2 \longrightarrow 1/2\ N_2 + H_2O$$
$$NO + 5/2\ H_2 \longrightarrow NH_3 + H_2O$$
$$2\ NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Sistemele catalitice acceptate pentru această variantă de eliminare a oxidului de azot, trebuie să activeze preferențial reacţia ce conduce la azot elementar, față de cele ce permit obținerea de amoniac sau protoxid de azot.

Catalizatorii care au fost testaţi sunt de tip *metale nobile* (platină, paladiu, rhodiu, ruteniu), depuse pe suport (alumina) [214,220,221]. In ceea ce privește activitatea relativă, pentru reducerea a 50 % din NO inițial, s-a stabilit următoarea ordine [222]: Pd > Pt > Rh. (Condiții: 0,5 % NO, 2 % hidrogen; catalizator-0,5% metal pe alumină; temperatura = 120-240°C; viteza spațială 24 000 h^{-1}). In aceleași condiții, rhodiul și ruteniul sunt mult mai selectivi decât platina și paladiul, acestea din urmă favorizând obținerea unor cantități importante de amoniac. In toate cazurile protoxidul de azot rezultă doar în urme. Studii mai recente indică pentru platină o activitate superioară faţă de cea a paladiului (suportate pe alumină, 80-200°C) [223], dar ultimul este mai selectiv la azot. N_2O este considerat ca un intermediar în procesul de reducere la azot sau amoniac.

Si alţi oxizi, cum ar fi SiO_2 sau TiO_2 [181] au dovedit bune calităţi ca suporturi pentru aceste metale. In ideea ameliorării performanțelor, la sistemele catalitice de tipul celor prezentate mai sus, s-au adăugat alte metale (ex.staniu) sau oxizi (de cobalt) [52].

Literatura de specialitate face cunoscute şi alte tipuri de catalizatori testaţi în reducerea NO cu hidrogen: Fe_2O_3/TiO_2-ZrO_2, Fe_2O_3/TiO_2-SiO_2,

Scanned with OKEN Scanner

Fe_2O_3/SiO_2 [23], CuO/Al_2O_3-SiO_2 [62], NiO/A_2O_3-SiO_2 [76], Co-tetrafenil-porfirină/TiO_2 [224], grafit [83].

In competiția dintre cele trei reacții de conversie a NO cu hidrogen, s-a observat că, în afară de natura catalizatorului, *condițiile de operare* joacă un rol foarte important. Astfel, N_2O se formeaza preferențial la temperaturi coborâte (< 100°C), și pentru raporte mari NO/H_2 [225-227]. La o presiune parțială mică a NO și cu un exces de hidrogen, se formează prioritar amoniac [181,226,227,228]. Temperaturile ridicate favorizează formarea de amoniac pentru platină și paladiu; în schimb rhodiul și ruteniul sunt mult mai selectivi la azot în aceste condiții. Prezenta oxigenului inhibă formarea amoniacului [158].

Mecanismul propus pentru reducerea NO cu hidrogen este asemănător celui considerat în cazul utilizării CO ca agent de reducere [219,220]. Etapele diferite sunt cele în care este implicat hidrogenul:

$$H_2 + 2^* \Longleftrightarrow 2\,H^*$$

$$N^* + 3\,H^* \Longleftrightarrow NH_3$$

$$2\,H^* + O^* \longrightarrow H_2O$$

Reacția de formare a amoniacului are loc, prin adiționarea hidrogenului, în mai multe etape, fiind propuse diferite specii intermediare posibile: NOH, NH_2- etc.

Până acum nu se cunosc aplicații practice ale acestei metode de reducere a oxidului de azot, dar, informațiile oferite de investigațiile efectuate, sunt foarte utile în înțelegerea rolului jucat de hidrogen în procesele de tratare catalitică a efluenților gazoși, unde acest element este mereu prezent.

♦ *Descompunerea NO*

Descompunerea directă a oxidului de azot în elemente a constituit de mai mult timp o tentație pentru oamenii de știință, dat fiind simplitatea reacției, care nu necesită prezența unui agent reducător.

$$NO(g) \longrightarrow 1/2\,N_2 + 1/2O_2 \qquad \Delta G = -20,7\ kcal/mol\ (25°C)$$

Pentru această reacție, favorabilă termodinamic, nu au fost obținute randamente importante decât recent [229-231]. Primele rezultate notabile au fost obținute de către Iwamoto în 1978 [242].

Scanned with OKEN Scanner

Catalizatori. Catalizatorii testaţi în reacţia de descompunere a oxidului de azot pot fi grupaţi astfel:

- metale nobile (Pt,Pd,Rh) pe suport [233-242]. Cele mai promiţătoare rezultate s-au obţinut pe catalizatorii cu platină.
- oxizi ai unor metale :Al, Si, Cu, Fe, Ca, Cr, Ga, Ti, Zr, V, Co, Ce, Ag, Sc, Mg, Ni, Ba, Sr, Mn [243]. S-a constatat că dovedesc activitate acele centre de pe suprafaţă cu deficit de oxigen.
- oxizi micşti săraci în oxigen (perovskiţi), cum ar fi: $SrFeO_{3-x}$, $Na_2Fe_2O_4$, $Ba_2YCu_3O_{7-x}$, LaSrCuO, LaSrCoO [244-247,244,245,247-250]. Avantajul principal al acestor catalizatori o reprezintă stabilitatea structurii la temperaturi ridicate, în schimb ei au suprafaţă specifică foarte mică.
- zeoliţi schimbaţi ionic cu cationi metalici. Aceştia sunt cei mai activi dintre toţi catalizatorii investigaţi până în prezent. Studiile efectuate au pus în evidenţă câteva elemente importante, legate de efectul naturii cationului de schimb, a structurii zeolitului, a temperaturii sau a naturii componentelor prezente în mediul de reacţie asupra descompunerii NO.

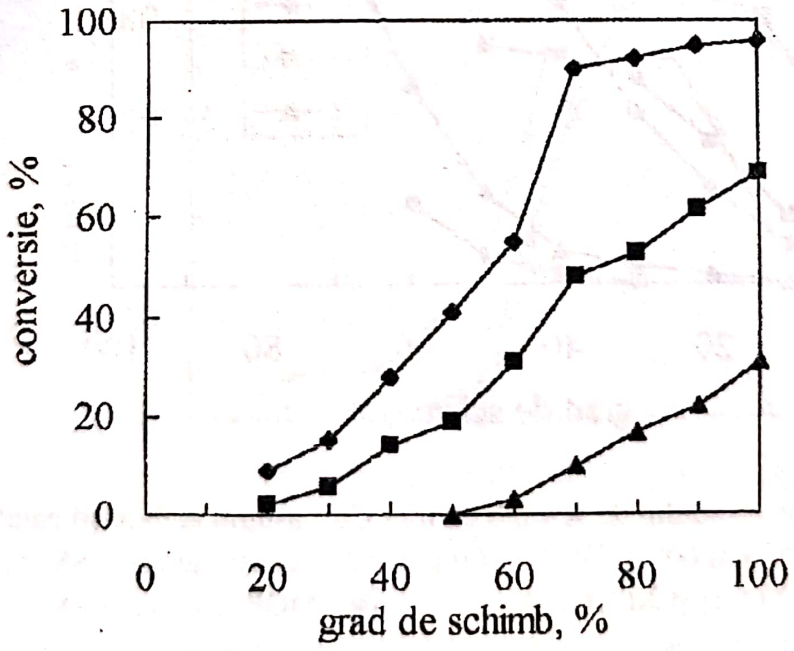


Fig. 2.15. Corelaţia dintre gradul de schimb al ionilor de cupru şi conversiile NO; T=450°C, W/F=4 g.s/cm^3, p_{NO}=0,01 bar, catalizator- ZSM-5(23,3); (◆)-conversia NO, (■)-conversia la N_2, (▲)-conversia la O_2

In reacţia de descompunere a oxidului de azot au fost testaţi zeoliti schimbaţi ionic cu cationi ai unor elemente, cum ar fi : H, Na, K, Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag.

Dintre toate formele, doar cei schimbaţi cu ioni Cu^{+} şi, într-o măsură mai mică, cei schimbaţi cu cobalt, s-au dovedit a fi eficienţi. S-a constatat că pentru a obţine performanţe optime, este foarte important conţinutul de cupru, care trebuie să fie introdus în catalizator preferenţial prin schimb ionic (figura 2.15).

Natura zeolitului are de asemenea un efect puternic asupra performanţelor catalitice. S-a constatat că zeolitul ZSM-5 este mult mai activ decât mordenitul sau faujasiţii (X,Y) - figura 2.16.

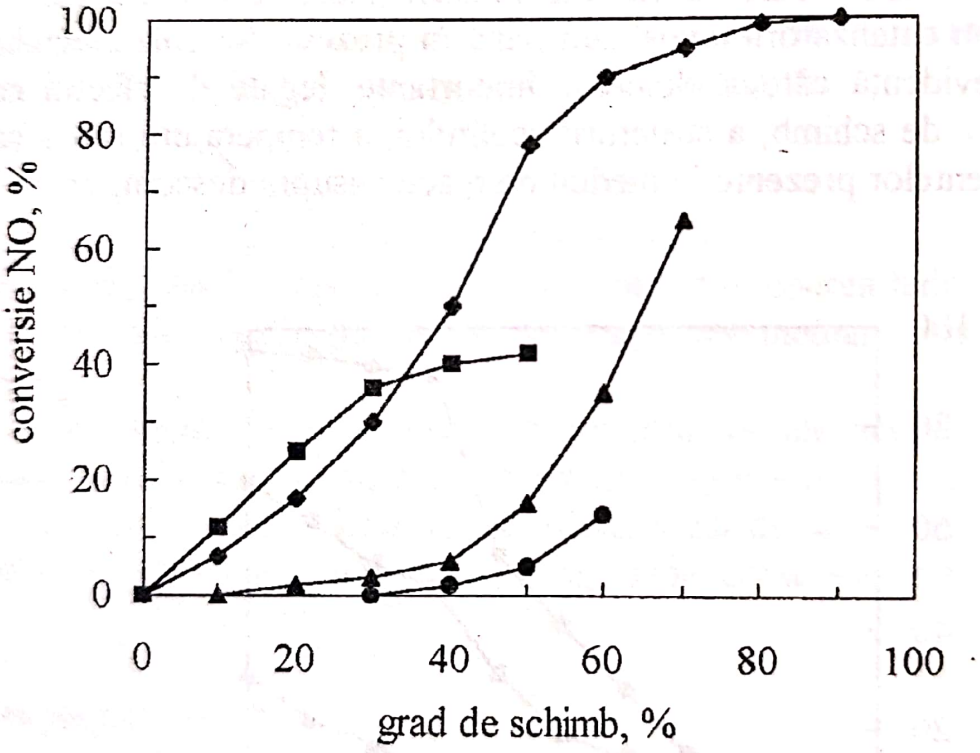


Fig. 2.16. Influenţa gradului de schimb cu ioni Cu^{2+} asupra activităţii catalitice a zeoliţilor;T=550°C sau 600°C, W/F = 4,0 g.s.cm^{-3}; zeoliţi iniţiali: ZSM-5(23,3), M(10), Y(5,2) şi X(2,1). (◆)-ZSM-5, (■)- MOR, (▲)-Y, (●)-X

Aceste rezultate sugerează faptul că activitatea catalitică a zeoliţilor schimbaţi cu cupru este direct dependentă de raportul siliciu/aluminiu, marcat între paranteze în legendă.

Scanned with OKEN Scanner

Fără excepţie, catalizatorii testaţi în descompunerea NO sunt activi doar pe un domeniu îngust de temperatură. Pentru exemplificare, se consideră efectul temperaturii în reacţia catalizată de Cu-ZSM-5 (figura 2.17).

Activitatea maximă este observată pentru temperaturi de 550-600°C. De asemenea, se constată că din reacţie nu rezultă proporţii egale de oxigen şi azot, ceea ce sugerează faptul că o parte a oxigenului este implicat în reacţia de formare a dioxidului de azot, conform reacţiei:

$$NO + 1/2O_2 \longrightarrow NO_2$$

Cantităţi importante de dioxid de azot se obţin în zona finală, mai rece, a reactorului. Este cunoscut faptul că această reacţie este favorizată de temperaturi scăzute, şi nu de temperaturi ridicate (exemplu: $K_{25°C} = 2{,}4x10^{12}$ atm^{-1} ; $K_{527°C} = 0{,}45$ atm^{-1}) [220].

Studiile efectuate au evidenţiat faptul că prezenţa în sistemul de reacţie a unor componente, cum ar fi vaporii de apă, oxigenul sau dioxidul de sulf, are efect nefavorabil.

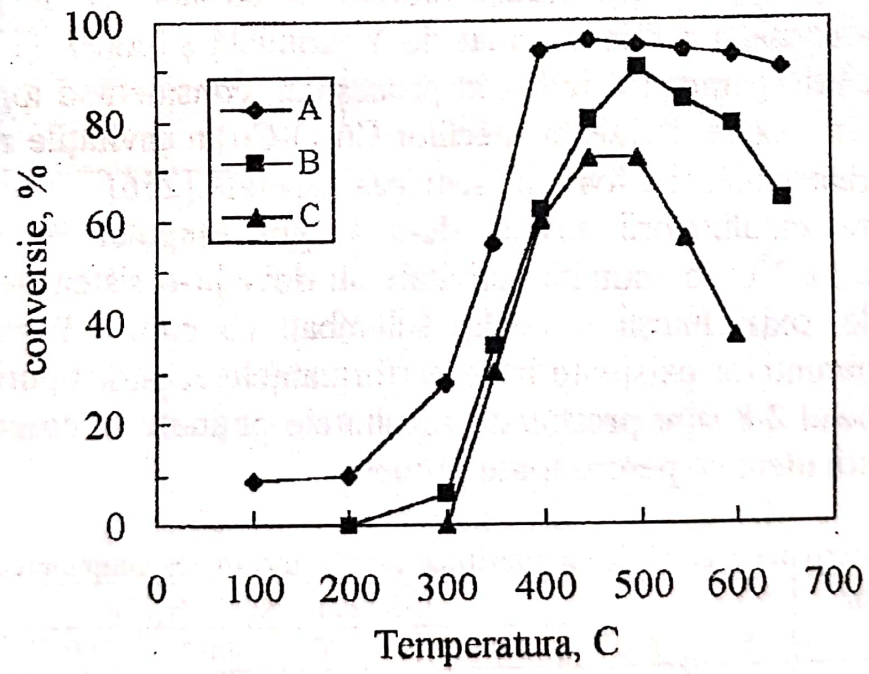


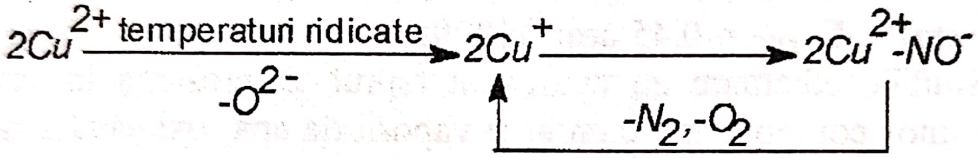
Fig. 2.17. Influenţa temperaturii asupra descompunerii NO pe Cu-ZSM-5(23,3); W/F=4 g.s/cm^3, p_{NO}=0,01 bar; (◆)-conversia NO, (■)-conversia în N_2, (▲)-conversia în O_2

asupra reacţiei de descompunere. In timp ce apa şi oxigenul conduc la dimi-

Scanned with OKEN Scanner

nuarea conversiei NO, dioxidul de sulf este otravă pentru catalizatorii utilizați.

Mecanismul reacției de descompunere a fost studiat utilizându-se diferite metode. Astfel, starea ionilor de cupru în catalizator a fost urmărită prin tehnici ca ESR, XPS, fosforescență, UV-DR, Cu-MAS-RMN. Adsorbția CO și experimente TPD s-au folosit pentru determinarea cantității de ioni Cu^+, NO adsorbit și oxigenul reținut pe suprafață. Pe baza acestor investigații, Iwamoto et al. au propus un mecanism de reacție care include ionii Cu^+ ca centre active și NO^- ca specii intermediare de reacții [251]. Ciclul de reacție poate fi următorul:



Si alte studii [252-254] propun ca intermediar activ în proces specia NO adsorbită pe ioni Cu^+. Un studiu teoretic interesant, bazat pe această schemă de mecanism a fost efectuat de Yokomichi și colab. [178]. Shelef [255] neagă însă caracterul redox al procesului, considerând ionul Cu^{2+} ca centru activ în reacție. Prezența speciilor Cu-O-Cu în cavitățile zeolitului și rolul lor ca centre active a fost de asemenea sugerată [256].

Dintre catalizatorii testați de-a lungul timpului în reacția de descompunere a NO, o anumită activitate au dovedit-o sistemele bazate pe metale nobile, oxizi micști și zeoliți schimbați cu cupru. Pentru a da o imagine a diferențelor existente între performanțele acestor tipuri de catalizatori, în tabelul 2.8 sunt prezentate rezultatele obținute în descompunerea NO, în condiții identice pentru toate probele.

Tabelul 2.8. Activitatea catalitică a diferiților catalizatori în descompunerea NO [213].

Catalizator	O_2, %	Conversia NO la N_2, %					
		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
0,5%Pt/Al_2O_3	0		2,1	10	28	47	
	5			0,2	1,2	8,0	
0,5%Rh/Al_2O_3	0		2,6	6,0	10	11	
	5		0,1	0,5	1,2	0,5	
0,5%Pd/Al_2O_3	0		1,4	0,7	7,6	20	
	5		0,2	0,2	0,3	0,7	

$0,5\%Ru/Al_2O_3$	0 5		0,7	0,7	1,8 0,1	2,8	
Fe_3O_3	0 5		1,0	3,8 0,2	11 1,8	19 5,1	
Co_3O_4	0 5		5,2	25 2	77 39	89 71	
NiO	0 5		2,4	3,5	15 1,9	31 6,8	
CuO	0 5		1,4	3,7 0,7	9,7 1,8	18 2,7	
CeO_2	0 5			0,4	0,1	23 1,1	
$Ag\text{-}Co_3O_4$	0 5		19	45 18	38 25		
$SrFeO_{3-x}$	0 5			0	0,12	2,2	5,6 0,93
$LaCoO_3$	0 5			1,5	3,8 0,44	8,8 1,9	12 3,9
$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$	0 5			1,6	6,3	24 6,8	42 24
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	0 5				0,49	1,8	3,9 2,1
Cu-ZSM-5 *Si/Al* *Cu, %g*							
35 3,9	0 5	2,5	39 2,9	65 32	53 33		
54 3,3	0 5	4,4	58 8,6	82 61	72 63		
72 1,4	0 5	0,66	25 0,8	25 8,3	15 4,9		
72 3,1	0 5		51 5,1	78 50	66 49		
72 3,6	0 5	4,0	56 7,8	82 58	72 57		
216 1,2	0 5		30 1,6	59 31	46 33		

Din păcate încă nu s-a ajuns la aplicaţii practice ale acestei reacţii de descompunere. Rezultatele bune obţinute în laborator nu pot fi reproduse pe sisteme reale, unde temperaturile sunt mai ridicate şi există un număr

Scanned with OKEN Scanner

important de alte componente (apă, dioxid de sulf, hidrocarburi), care, aşa cum s-a arătat mai sus, diminuează performanţele catalizatorului.

- ***Descompunerea N_2O***

Deşi face parte din categoria substanţelor instabile termodinamic, totuşi, molecula de N_2O este suficient de stabilă la temperatura camerei având o durată de viaţă în atmosferă estimată la cca. 150 ani. In molecula asimetrică N-N-O, legătura N-O se poate rupe mai uşor decât legătura N-N. Energia de activare pentru fisiunea termică a legăturii N-O este de cca. 250-270 kJ/mol [257-260], motiv pentru care sunt necesare temperaturi de peste 600°C pentru a obţine conversii măsurabile în reacţia:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2 \qquad (\Delta_f H^\circ_{298} = -163\ kJ/mol)$$

Descompunerea catalitică poate fi însă realizată în condiţii mult mai blânde. In căutarea unei formule acceptabile, au fost testate foarte multe sisteme catalitice. Ele pot fi grupate în următoarele clase [221]:

- metale (Pt, Au);
- oxizi puri (CaO, CuO, MgO, MnO, BeO, ZnO, CdO, NiO, SrO, Fe_2O_3, La_2O_3, CoO, Cr_2O_3, Ga_2O_3, Al_2O_3, SnO_2, Mn_2O_3, CeO_2, Nd_2O_3, Rh_2O_3, IrO_2, In_2O_3 etc) [261-263];
- oxizi micşti: soluţii solide (CoO în MgO, NiO în MgO, Cr_2O_3 în Al_2O_3), spineli, perovskiţi, hidrotalciţi modificaţi [264-282];
- sisteme suportate (metale sau oxizi metalici depuse pe alumină, silice sau zirconia);
- zeoliţi (ZSM-5, mordenit, fajasit Y, ferierit, L, beta, erionit, conţinând diferite metale: Fe, Pt, Ru, Ni, Mn, Pd, Co,Cu, Rh) [130,283-298].

Dacă se face o evaluare a performanţelor catalitice a acestor sisteme se constată că metalele cele mai active sunt Co, Cu, Rh şi Ru, în structuri de tip hidrotalcit, zeolit sintetic sau depuse pe alumină.

Mecanismul descompunerii catalitice a N_2O. Au fost propuse mai multe tipuri de mecanisme pentru descompunerea catalitică a N_2O. Având în vedere faptul că acestea răspund unor condiţii particulare (tip de catalizator, condiţii de operare), o generalizare a lor ar avea valoare limitată. Intr-o formă simplificată, reacţia poate fi descrisă de următoarele etape [221]:

Scanned with OKEN Scanner

- adsorbția N_2O pe un centru activ (obișnuit un metal tranzițional în formă ionică):

$$N_2O + \star \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O^\star \qquad (a)$$

- descompunerea protoxidului adsorbit în azot molecular și oxigen adsorbit pe suprafață:

$$N_2O \xrightarrow{k_2} N_2 + O^\star \qquad (b)$$

- desorbția oxigenului prin reacția sa cu un alt atom de oxigen, sau prin reacție directă cu o nouă moleculă de N_2O:

$$2\,O^\star \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} O_2 + 2^\star \qquad (c)$$

$$N_2O + O^\star \xrightarrow{k_4} N_2 + O_2 + \star \qquad (d)$$

Prima și a treia etapă sunt reversibile.

Cinetica. Studii asupra cineticii procesului de descompunere a N_2O au fost efectuate atât în sistem static cât și dinamic, la presiuni parțiale ale reactantului cuprinse în domeniul 0,1 - 10 kPa. Au fost propuse diferite expresii ale vitezei de reacție, dintre care cele mai importante sunt rezumate mai jos.

Pe baza secvenței de reacție (a)-(c), cu (a) și (c) considerate la echilibru, pentru o concentrație constantă a centrelor active pe suprafață, N_T, expresia vitezei este următoarea:

$$r = \frac{k_2 K_1 N_T p_{N_2O}}{1 + K_1 N_T p_{N_2O} + \sqrt{p_{O_2} / K_3}}$$

Această expresie, propusă inițial pentru oxizi [299], este aplicată și pentru alte sisteme catalitice. Ea indică faptul că adsorbția protoxidului de azot și a oxigenului, inhibă reacția de descompunere.

Pentru o concentrație mică a N_2O, cantitatea adsorbită devine neglijabilă și ecuațiile (a) și (b) pot fi reprezentate prin ec. (e):

$$N_2O + \star \xrightarrow{k_5} N_2 + O^\star \qquad (e)$$

In aceste condiții, ecuația de viteză are următoarea expresie:

Scanned with OKEN Scanner

$$r = \frac{k_5 N_T p_{N_2O}}{1 + \sqrt{p_{O_2} / K_3}}$$

Pentru o presiune parțială a oxigenului ridicată, $\sqrt{p_{O_2}} / \sqrt{K_3} >> 1$, expresia vitezei devine:

$$r = k_5 \sqrt{K_3} N_T . \frac{p_{N_2O}}{\sqrt{p_{O_2}}}$$

Efectul inhibant al oxigenlui este funcție de natura catalizatorului și el poate fi nul , mediu sau chiar puternic [300-305].

Cinetica descompunerii N_2O poate fi afectată de prezența în amestecul de reacție a unor gaze, cum ar fi: *NO, SO_2, CO, O_2, vapori de apă sau halogeni*. Ele sunt implicate în reacții concurente, adsorbții competitive sau chiar în blocări (prin otrăvire) ale centrelor acive. Efectul acestor gaze se face simțit în special la tratarea efluentilor reali (auto, industriali), a căror compoziții sunt extrem de complexe.

Apa are un efect diferit, în funcție de tipul de catalizator. Astfel, în cazul perovskiților și a Cu/ZrO_2 s-a remarcat o hidroxilare a suprafeței, prin care densitatea centrelor scade [306,307]. In cazul zeoliților, apa poate genera un fenomen de dealuminizare, adică de migrare a aluminiului din rețea [308,309].

Dioxidul de carbon conduce la formarea carbonaților, substanțe stabile dar mai puțin active decât oxizii [300,306,310,311].

NO participă la adsorbții competitive, dezactivând catalizatorii prin formare de nitriți și nitrați [283,312]. In cazul Cu-ZSM-5 efectul oxidului de azot este practic absent [283,312]. NO poate participa și la reacții de formare a protoxidului de azot:

$$NO + O^* \longrightarrow N_2O + *$$

Dioxidul de sulf este cunoscut ca fiind otravă pentru catalizatorii oxidici, formând sulfați pe suprafața solidului [311,306,314]. Pentru catalizatorii zeolitici efectul este diferit, în funcție de natura metalului de schimb. Astfel, SO_2 dezactivează Cu-ZSM-5, inhibă parțial Co-ZSM-5, în schimb mărește activitatea Fe-ZSM-5 în reacția de descompunere a N_2O [312]. Un obiectiv important în dezvoltarea catalizatorilor este rezistența lor la SO_2. Dintre structurile catalitice care s-au dovedit tolerante față de SO_2 se

pot aminti: Co-ZSM-5 [166,312,193], sisteme oxidice pe bază de Rh_2O_3 și perovskiții conținând dopanți pe bază de Ti, Zr [306,315,316].

Monoxidul de carbon este un agent reducător, și poate participa la reacția următoare:

$$N_2O + CO \longrightarrow N_2 + CO_2$$

El poate de asemenea consuma ușor oxigenul de pe suprafața catalizatorului. S-a remarcat că CO se adsorbe foarte puternic pe catalizatori (în special de tip Cu-ZSM-5), conducând la o diminuare accentuată a activității lor [312].

2.2.3.2. Conversia SO_x

Pentru îndepărtarea oxizilor de sulf (SO_2 și SO_3) din diferiți efluenți gazoși, se pot aplica procedee *necatalitice* și *catalitice*. Pentru prima categorie, cea mai cunoscută metodă este absorbția în suspensii sau soluții bazice ($CaCO_3$, Na_2SO_3), când au loc următoarele reacții :

$$SO_2 + CaCO_3 + 5H_2O \longrightarrow CaSO_3.5H_2O + CO_2$$

$$CaSO_3.5H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow \underset{(gips)}{CaSO_4.2H_2O} + 3H_2O$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHSO_3$$

$$2NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$$

$$CH_4 + 2SO_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 2S$$

$$2CH_4 + 6SO_2 \longrightarrow 4CO_2 + 4H_2O + 4H_2S + 2S$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 2H_2O + 3S$$

Dezavantajul major al acestei variante este reprezentat de efectul poluant al sulfaților, rezultați în cantități mari în urma tratamentului.

Pentru a rămâne în sfera obiectului declarat al acestei lucrări, se vor prezenta doar detalii privind metodele *catalitice* de desulfurare a efluenților gazoși. Aceste metode de eliminare a dioxidului de sulf se bazează pe reacții de *oxidare* sau de *reducere*.

- ***Oxidarea catalitică a SO_2***

Metodele catalitice oxidative sunt aplicate curent în procesele de desulfurare. Dioxidul de sulf este convertit la trioxid de sulf:

$$SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

care este apoi transformat în acid sulfuric sau în sulfaţi .

Procedeele Monsanto, Haldor Topsoe - SNO_x [317] şi Degussa - $DeSONO_x$ [438] utilizează V_2O_5 drept catalizator de oxidare a SO_2. Procedeul $DeSO_x$, dezvoltat de către Atlantic Richfield Company, foloseşte catalizatori de tip spineli, conţinând oxid de ceriu: $CeO_2/nMgO_2MgAl_2O_4$ [318,319]. CeO_2 este componenta activă în oxidarea dioxidului de sulf, în timp ce alumina şi spinelii catalizează reacţia de descompunere a sulfatului:

$$SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3$$

$$SO_3 + MgO(s) \longrightarrow MgSO_4(s)$$

$$MgSO_4(s) + 4H_2 \longrightarrow MgO(s) + H_2S + 3H_2O \quad (T = 875°C)$$

O formulă catalitică asemănătoare (spineli Al-Mg, la care se adaugă CuO drept co-catalizator) a fost propusă de Corma şi colab. [320], pentru desulfurarea gazelor de cracare catalitică.

Performanţe catalitice remarcabile au fost obţinute în cazul unor amestecuri (sub formă de soluţii solide) de spineli, în care apar metale tranziţionale [321].

$$MgO.MgAl_{2-x}M_xO_4 \quad (M = Fe,V,Cr,\ x = 0,03\text{-}0,4)$$

De exemplu, s-a observat o scădere a temperaturii de descompunere a sulfatului de la 770°C la 440°C, când se lucrează cu o formulă catalitică de tip: $MgO.MgAl_{1,6}Fe_{0,4}O_4$.

Prezenţa oxidului de ceriu (CeO_2) este favorabilă în aceste sisteme catalitice. Este interesant de subliniat că aceşti catalizatori micşti sunt activi şi în eliminarea NO_x din efluenţii de la cracarea catalitică.

- ***Reducerea catalitică a SO_2***

Reacţia de reducere a dioxidului de sulf a fost studiată de mai mult timp.Această metodă prezintă marele avantaj al transformării SO_2 în sulf elementar, material uşor de manipulat, transportat şi valorificat. Ca agenţi de reducere au fost utilizati:

- materiale cărbunoase [322,323],
- gaze naturale [324,325],
- monoxid de carbon [326-334],
- hidrogen [335-339],

Prezintă interes practic reducerea SO_2 cu monoxid de carbon şi hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Reducerea SO_2 cu CO

Catalizatorii utilizați în reacția de reducere a dioxidului de sulf cu CO sunt de diferite tipuri:

⇒ *metale* (Fe,Cu, Ni, Pd) depuse pe suport (alumină, bauxită) [327-329],

⇒ *oxizi micști*: Cu-Ce-O, Cu-Ce-O [340],

⇒ *perovskiți* ([331-334,341].

Reacțiile principale ce au loc în proces sunt următoarele:

$$SO_2 + 2CO \longrightarrow CO_2 + 1/xS_x$$
$$CO + 1/xS_x \longrightarrow COS$$
$$2COS + SO_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3/xS_x$$

unde x = 2÷8 (sau mai mare).

Prezența vaporilor de apă în sistem este de dorit, atât prin faptul că aceasta activează catalizatorul, cât și datorită efectului său reducător asupra sulfurii de carbonil (COS), substanță deosebit de toxică:

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$$
$$COS + H_2O \longrightarrow H_2S + CO_2$$
$$H_2 + S \longrightarrow H_2S$$
$$3/xS_x + 2H_2O \longrightarrow 2H_2S + SO_2$$

Toate aceste șapte reacții sunt favorabile termodinamic, în condițiile obișnuite de tratament (p = 1 bar, t = 300-700°C).

Mecanismul reducerii SO_2 cu CO. Pentru reacția de reducere a SO_2 cu CO au fost propuse două tipuri de mecanism: *redox* [332,342,343] și prin *intermediar COS* [341,344,345].

Schema generală pentru mecanismul de tip *redox* este următoarea:

$$Cat\text{-}\square + SO_2 \longrightarrow Cat\text{-}O + SO$$
$$Cat\text{-}O + CO \longrightarrow Cat\text{-}\square + CO_2$$
$$Cat\text{-}\square + SO \longrightarrow Cat\text{-}O + S$$

unde □ este o vacanță de oxigen. Mobilitatea oxigenului în catalizator este necesară, pentru a facilita transferul acestuia între suprafața solidului și speciile chimice din sistemul de reacție.

Catalizatorii care răspund acestei cerințe, și care au dovedit activitate în reacție sunt de tip perovskit, ce conțin grupe atomice de tipul: La-Ti-O, La-Co-O, La-Zr-O, Cu-Ce-O.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul prin *intermediar COS* presupune o primă reacție între CO și sulf:

$$CO + S \longrightarrow COS$$

urmată de oxidarea acesteia cu SO_2 la S și CO_2, în prezența catalizatorilor:

$$2COS + SO_2 \longrightarrow 3S + 2CO_2$$

Schema de mecanism pentru această reacție, pe un catalizator de tip La_2O_2S-CoS-CoS_2 este prezentata în figura 2.18:

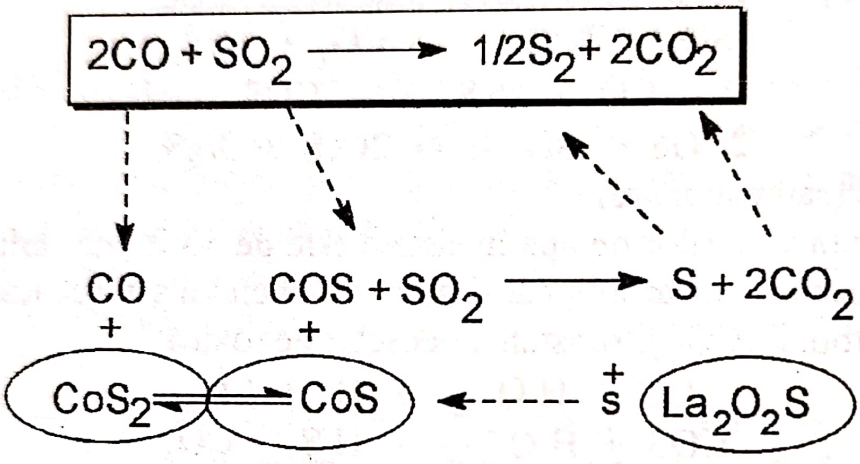


Fig. 2.18. Mecanismul reacției de reducere a SO_2 cu CO pe $LaCoO_3$ cu sulf.

Reducerea SO_2 cu hidrogen

Reducerea dioxidului de sulf cu hidrogen molecular a fost studiată în special în prezența metalelor din grupa fierului (Fe, Co și Ni), suportate pe azbest, kieselgur sau alumină [335-339]. Conversii de 77 % SO_2 și selectivități de 46 la sulf au fost obținute pe acești catalizatori, la 480°C, folosindu-se un raport $H_2/SO_2 = 2,2$.

Recent, Paik și Chung raportează performanțele deosebite ale catalizatorilor de tip Co-Mo/Al_2O_3 pentru această reacție, la temperaturi de numai 300°C [346]. Catalizatorul este foarte stabil și în același timp rezistent la acțiunea apei. Se consideră că procesul are loc în două etape:

⇒ hidrogenarea dioxidului de sulf la hidrogen sulfurat, catalizată de sulfurile metalice:

$$SO_2 + H_2 \longrightarrow H_2S + 2H_2O$$

⇒ reacția hidrogenului sulfurat cu dioxid de sulf (reacția **CLAUS**), catalizată de aciditatea suportului:

$$2\,H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\,S + H_2O$$

Aceiași autori [346] continuă investigațiile testând în reacția de reducere cu hidrogen, catalizatori de tip sulfuri metalice (FeS_2, CoS_2, NiS_2) depuse pe γ-Al_2O_3. Rezultatele obținute pe acești catalizatori sunt remarcabile chiar la 300°C.

Pentru sistemele catalitice menționate mai sus, centrele active pentru etapa de reducere a SO_2 la H_2S, se consideră a fi vacanțele sulfului din sulfuri, conform figurii 2.19.

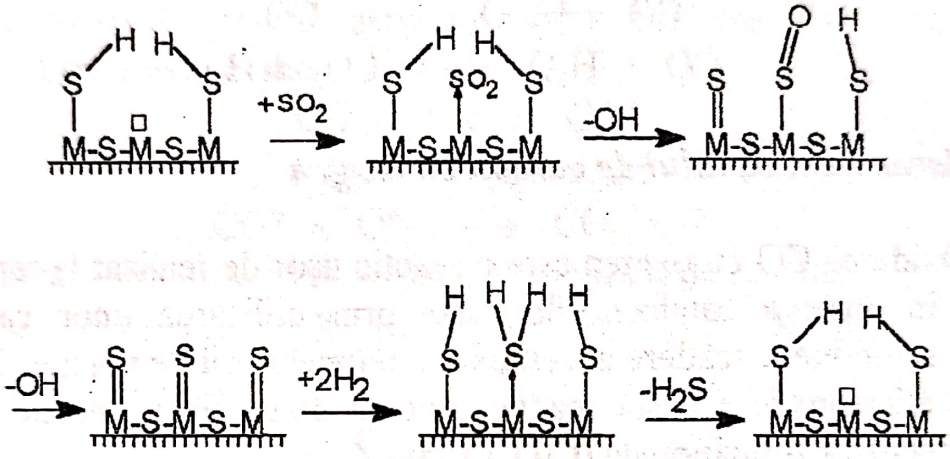


Fig. 2.19 . Mecanismul de reacție propus pentru reducerea SO_2 la H_2S pe sulfuri metalice [346]; M-metal; S-sulf; □- centrul activ de reacție.

Reducerea cu hidrogen sulfurat

Reducerea dioxidului de sulf cu hidrogen sulfurat este o metodă de eliminare a anhidridei sulfuroase din diferiți efluenți gazoși industriali. Reacția pe care se bazează această metodă

$$H_2S + SO_2 \Longleftrightarrow 3/x\,S_x + 2H_2O$$

este în fapt o etapă a procesului Claus, care se aplica curent în conversia hidrogenului sulfurat din gazele naturale în sulf elementar. Această reacție se caracterizează printr-un puternic efect exoterm și este favorizată de temperaturi coborâte.

Cei mai utilizați catalizatori în această reacție sunt pe bază de γ-alumină modificată cu oxizi ai metalelor tranziționale [347-349]. Zeoliții sintetici au fost de asemenea testați în această reacție [322,346,350]. Alvarez și colab. testează cu bune rezultate argile minerale (tip sepioliți) [346, 445].

2.2.3.3. *Conversia monoxidului de carbon*

Monoxidul de carbon este prezent în efluenţii poluanţi generaţi de sursele mobile, în concentraţii ce variază între 0,1 şi 6%. Date fiind efectele sale extrem de nocive pentru om şi pentru mediul înconjurator, reducerea cantităţii de CO eliminată în atmosferă constituie în prezent o preocupare de prim ordin. Metoda cea mai simplă de conversie a monoxidului de carbon din amestecurile gazoase constă în oxidarea acestuia la dioxid de carbon, cu oxigen, sau cu vapori de apă:

$$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

- ***Oxidarea monoxidului de carbon cu oxigen***

Oxidarea CO cu oxigen este o reacţie uşor de realizat la temperaturi ridicate, în absenţa catalizatorilor, dar prin utilizarea unor catalizatori adecvaţi, se obţine o scădere accentuată a temperaturii de reacţie. Sistemele catalitice eficiente în această reacţie sunt de două tipuri: metale nobile şi oxizi ai metalelor tranzitionale (Cu,Cr,Co).

Oxidarea CO pe metale nobile. Metalele nobile active în această reacţie sunt platina, paladiu, rhodiu, ruteniu şi iridiu, depuse pe suport. Performanţele lor sunt puternic influenţate de condiţiile concrete de operare. Astfel, pentru conversia CO cu exces de oxigen ($O_2/CO = 2/1$), în absenţa altor poluanţi, la 250°C, s-a stabilit următoarea ordine de activitate, atât pentru metalul masiv, cât şi pentru forma suportată pe Al_2O_3 [352]:

$$Rh > Pd > Pt$$

Activitatea superioară a catalizatorilor cu Rh faţă de cei cu Pt (în exces de oxigen), a fost ulterior confirmată [353,354]. In prezenţa oxizilor de azot [353] sau a hidrocarburilor [354], platina este însă mai activă decât rhodiul în oxidarea CO.

In condiţii stoichiometrice (1,3%CO + 0,65% O_2), pentru catalizatorii metalici depuşi pe silice, ordinea de activitate se schimbă [355]:

- la 127°C: Ru > Pt > Rh > Pd > Ir
- la 177°C: Ru > Rh > Pt > Pd > Ir

Pentru toate metalele s-a constatat că viteza de reacţie este mai mică în

mediu reducător.

In general s-a observat că activitatea catalitică este mai ridicată pentru particule de talie mare, față de particulele mici, efectul fiind mai pronunțat la temperaturi coborâte [356] sau la rapoarte CO/O_2 diminuate [357].

O acțiune favorabilă asupra activității catalitice a metalelor nobile suportate (în special pentru rhodiu) îl are prezența oxidului de ceriu [352,358,359]. Efectul promotor al acestuia este foarte important pentru presiuni parțiale mici ale oxigenului.

Mecanismul general propus pentru oxidarea CO este de tip Langmuir-Hinshelwood clasic:

$$CO + * \Longleftrightarrow CO*$$

$$1/2\ O_2 + * \Longleftrightarrow O*$$

$$CO* + O* \longrightarrow CO_2 + 2*$$

care conduce la următoarea expresie pentru viteza de reacție:

$$r = k.K_{CO}K_{O_2}p_{CO}p_{O_2}^{1/2} / (1 + K_{CO}p_{CO} + K_{O_2}p_{O_2}^{1/2})^2$$

In realitate, CO este foarte puternic adsorbit, așa încât se poate considera că

$$K_{CO}p_{CO} >> 1 + K_{O_2}p_{O_2}^{1/2}$$

iar expresia vitezei de reacție devine:

$$r = k.K_{O_2}p_{O_2}^{1/2} / K_{CO}.p_{CO}$$

Conform acestei relații, ordinele parțiale în raport cu oxigenul și CO ar trebui să fie *1/2* și respectiv *-1*. Datele experimentale [352] confirmă ordinul parțial pentru CO, dar în cazul oxigenului s-a găsit un ordin parțial unitar. Explicarea acestei comportari nu poate fi făcută decât acceptând un alt mecanism. Se poate admite fie o adsorbție nedisociativă a oxigenului:

$$O_2 + * \Longleftrightarrow O_2*$$

fie un mecanism Rideal între CO adsorbit și oxigenul din fază gazoasă:

$$CO* + O_2 \longrightarrow CO_2 + O*$$

Dar, în acest din urmă caz, ordinul în raport cu CO ar trebui să fie nul, așa că un mecanism L-H cu adsorbție nedisociativă a oxigenului este cel mai plauzibil.

Aspectele legate de cinetica și mecanismul reacției de oxidare a CO pe metale nobile se schimbă considerabil în cazul în care catalizatorii sunt promotați cu oxid de ceriu. De exemplu, s-a stabilit, că în acest caz, ordinul

Scanned with OKEN Scanner

parţial în raport cu CO devine pozitiv, în timp ce ordinul de reacţie faţă de oxigen se diminueaza [352]. Aceste rezultate au fost interpretate printr-o modificare a mecanismului de reactie [359,360]. Ceria (CeO_2) devine centrul de activare a oxigenului, care va migra pe suprafeţele metalice, pentru a reacţiona cu CO adsorbit. Oxigenul se poate adsorbi mai uşor, situaţie în care CO îşi pierde caracterul său inhibitor.

Oxidarea CO pe oxizi de cupru si crom. Deşi mai puţine numeric faţă de cazul precedent, există totuşi studii care pun în evidenţă performanţele unor catalizatori de tip oxizi de cupru şi crom, în procesul de oxidare a CO [361-366]. In majoritatea cazurilor, rezultatele sunt comparabile cu cele obţinute pe metale nobile. O formulă de catalizator mai mult studiată este de tipul Cu-Cr/cărbune.

In sinteză, rezultatele obţinute sunt următoarele:

- activitatea catalitică pentru oxidarea CO cu O_2 este foarte bună;
- activitatea optimă s-a obţinut pentru un raport Cu/Cr = 2/1 şi o încărcare cu fază activă de 6-8 %;
- energia de activare aparentă este de 77 kJ/mol, ceea ce arată că etapa limitantă de viteza în proces este ruperea legaturii Cu-O.

♦ *Oxidarea CO cu vapori de apă*

In condiţiile în care efluentul gazos supus depoluării conţine o cantitate importantă de apă, aceasta poate oxida monoxidul de carbon, conform reacţiei următoare:

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + H_2$$

Reacţia poate fi catalizată de metale sau oxizi metalici, în special din seria tranzitională. O ordine a activităţii pentru metalele din grupa a VIII-a, depu-se pe Al_2O_3, la 300°C, a fost stabilită de către Grenoble şi colab. [367]:

$$Cu > Re > Co > Ru > Ni > Pt > Os > Au > Fe > Pd > Rh > Ir.$$

O primă remarcă este aceea că metalele nobile active în oxidarea CO cu oxigen, şi care sunt curent folosite în convertizoarele catalitice auto (Pt, Rh, Pd) sunt mai puţin active în această reacţie. S-a observat de asemenea că natura suportului este foarte importantă. Astfel, pentru platină s-a stabilit următoarea ordine (în paranteze - activitatea relativă):

$$Al_2O_3\ (90) > SiO_2(9) > C(1).$$

Scanned with OKEN Scanner

S-a observat de asemenea că ceria are un efect promotor foarte important în conversia CO cu vapori de apă [219,358]. Astfel, un conținut de 12 % CeO_2, poate reduce temperatura de reacție cu 40-60°C pentru catalizatori cu Pt, Rh sau Pt-Rh. Activitatea acestor catalizatori în reacțiile de oxidare a CO cu O_2 și respectiv H_2O, exprimată în paranteze prin valoarea temperaturii pentru care conversia monoxidului de carbon este de 50%, este următoarea:

- metale pe Al_2O_3:

  $CO + O_2$:*Pt(190 °C) > PtRh(213 °C) > Rh(279 °C)*

  $CO + H_2O$:*Pt(336 °C) > PtRh(357 °C) > Rh(575 °C)*

- metale pe CeO_2-Al_2O_3 :

  $CO + O_2$:*PtRh(114 °C) > Pt(124 °C) > Rh(182 °C)*

  $CO + H_2O$:*Pt(236 °C) > PtRh(265 °C) > Rh(326 °C)*

Diferitele *mecanisme* propuse în literatura de specialitate pentru reacția de conversie a CO cu H_2O, pot fi grupate în două clase:

(a) - mecanisme *"asociative"*, sau mecanism *"formiat"*, în care grupele OH, generate prin disocierea apei, se combină cu o molecula CO adsorbită. Specia formiat astfel formată se descompune în CO_2 și H_2.

$$CO + * \Longleftrightarrow CO^*$$
$$H_2O + 2^* \Longleftrightarrow OH^* + H^*$$
$$OH^* + CO^* \Longleftrightarrow HCOO^* + *$$
$$HCOO^* + * \Longleftrightarrow CO_2^* + H^*$$
$$2\,H^* \Longleftrightarrow H_2 + 2^*$$

(b) - mecanism *"regenerativ"*, în care apa oxidează suprafața metalului, producând hidrogen, metalul fiind regenerat de către CO, care trece în CO_2.

$$H_2O + * \Longleftrightarrow O^* + H_2$$
$$CO + O^* \Longleftrightarrow CO_2 + *$$

Mecanismele "*regenerative*" au fost propuse în deosebi pentru catalizatori cu cupru sau pentru metalele ușor oxidabile [368-371]. Mecanismul "*asociativ*" se potrivește mai bine metalelor nobile [372-376]. In acest din urmă caz se consideră că la reacție participă atât metalul cât și suportul [373,377] (figura 2.20)

Scanned with OKEN Scanner

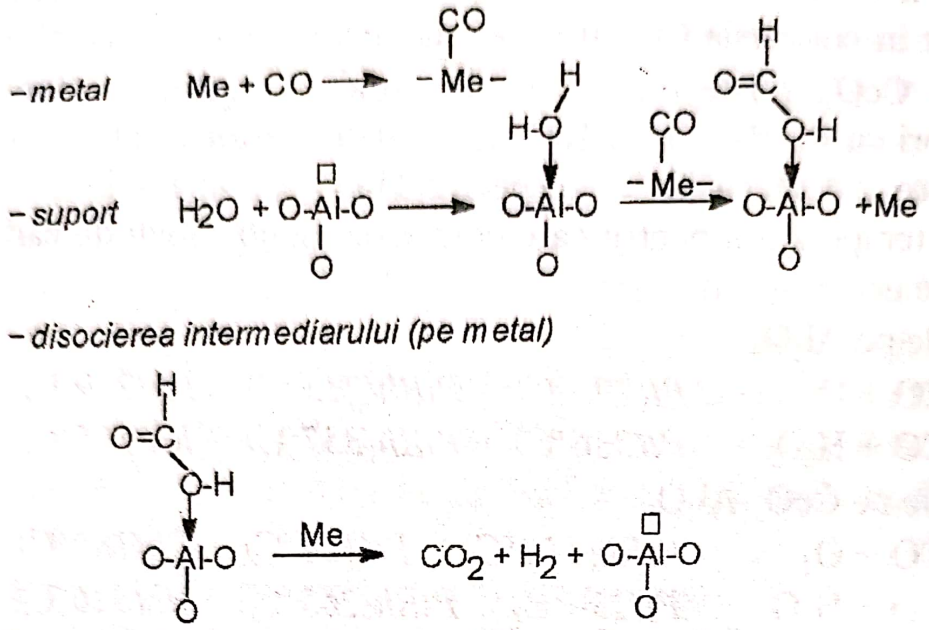


Fig. 2.20. Mecanismul asociativ de oxidare a CO

S-a constatat că alumina are o capacitate superioară de activare a moleculei de apă, față de alte suporturi, cum ar fi silicea sau carbonul [373,377]. Rezultate similare au obținut Niwa și Lunsford [378], care dau următoarea ordine de activitate, în funcție de suport (11% CO + 3,4% H_2O, 370°C):

$$Rh/Al_2O_3 > Rh/zeolit\ Y > Rh/SiO_2 > Rh/zeolit\ NaY$$

2.2.3.4. Conversia volatilelor organice

Compușii organici volatili (*V*olatile *O*rganic *C*ompounds - *VOC*) constituie o categorie importantă de poluanți ai mediului, ei fiind rezultatul unor numeroase activități industriale sau domestice. Chimia și petrochimia, energetica, industria alimentară, metalurgia, industriile textilă, electronică și auto, tipografiile, autovehiculele, unele activități casnice, sunt surse care elimină continuu în atmosferă cantități impresionante de *VOC*. Deși gama de substanțe conținute în *VOC* este foarte largă, cele mai frecvente și periculoase noxe se pot încadra în următoarele clase: hidrocarburi, compuși cu oxigen și compuși halogenați.

Pentru limitarea emisiilor de astfel de substanțe în mediul înconjurător, se pot aplica mai multe metode, cum ar fi: absorbția, adsorbția,

Scanned with OKEN Scanner

filtrarea, precipitarea, condensarea, incinerarea, biodegradarea etc. In cadrul acestui paragraf vor fi analizate însă posibilităţile de *conversie catalitică* a acestor poluanţi. Avantajul acestor metode constă în faptul că ele sunt foarte selective, permit operarea în condiţii energetice avantajoase şi sunt uşor aplicabile în cazul surselor mobile (ex. la automobile), unde celelelte metode sunt dificil de adaptat.

♦ *Conversia catalitică a hidrocarburilor*

Hidrocarburile se regăsesc frecvent în efluenţii generaţi de către sursele bazate pe arderea combustibililor fosili, cum sunt mijloacele auto, centralele termice şi energetice. Eliminarea lor din aceşti efluenţi se poate realiza prin oxidare catalitică, conform reacţiei:

$$C_xH_y + (x+y/4)\,O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + y/2\,H_2O$$

Apa , prezentă în cantităţi importante în gazele de ardere, va participa de asemenea la procesul de oxidare a hidrocarburilor:

$$C_xH_y + 2\,H_2O \longrightarrow (2+y/2)\,H_2 + x\,CO_2$$

Oxidarea hidrocarburilor cu oxigen. Reactivitatea hidrocarburilor depinde de mai mulţi factori - gradul de nesaturare, lungimea catenei, ramificaţie - cei mai dificil de oxidat fiind alcanii şi acetilena. In tabelul 2.9 sunt prezentate vitezele de oxidabilitate a unor hidrocarburi şi alcooli.

Tabelul 2.9. Temperaturile de "demi-reacţie" [(a)] în oxidarea unor compuşi organici pe un catalizator industrial $PtRh/CeO_2$ -Al_2O_3

n-alcani	*alchene, alchine*	*aromatice*	*alcooli*
metan : 515°C	etilena : 205°C	benzen : 205°C	metanol: 195°C
etan : 435°C	propena : 185°C	toluen : 220°C	etanol : 200°C
propan : 290°C	acetilena : 285°C	o-xilen : 225°C	propanol : 205°C
hexan : 195°C			butanol : 210°C

(a) - temperatura la care se realizează o conversie de 50%.

Oxidarea alcanilor. Catalizatorii activi în oxidarea parafinelor sunt cei pe bază de metale nobile: paladiu, platină, rhodiu. Activitatea lor depinde de natura hidrocarburii, a suportului, precum şi de compoziţia amestecului gazos iniţial. Studiile efectuate cu exces de oxigen (0,1% hidrocarbură, 1,0% oxigen, 250°C), au permis stabilirea următoarei ordini

Scanned with OKEN Scanner

de reactivitate:

$$Pt > Pd >> Rh$$

atât pentru metalele simple, cât și depuse pe alumină [380]. Excepție face metanul, pentru care paladiul este superior platinei, în aceleași condiții de oxidare.

Este important de subliniat faptul că reacția de oxidare a alcanilor inferiori este sensibilă la gradul de dispersie a metalului. De exemplu, pentru oxidarea propanului la 250°C și a butanului la 225°C, activitatea este maximă la un grad de dispersie cuprins între 15 si 40%, pentru platină, și cca. 50% pentru paladiu. Informații referitoare la efectul dispersiei în oxidarea alcanilor au fost raportate și în alte studii [381,382]. Importanța practică a cunoașterii acestei dependențe este mare, în special în cazul catalizatorilor auto, unde fenomenul de sinterizare este frecvent întâlnit.

Studii mai recente [418] au arătat că și alte tipuri de catalizatori, cum ar fi perovskiții (formula generală ABO_3 ; A = La, Sr; B = Mn, Cr, Fe, Co, Ni), sunt catalizatori eficienți pentru conversia hidrocarburilor din efluenții gazoși.

Dacă în cazul conversiei catalitice al altor noxe (CO, NO, v. paragrafele anterioare), oxidul de ceriu are un efect favorabil asupra catalizatorilor conținând metale tranziționale, în cazul de față efectul este negativ [380].

Dioxidul de sulf este prezent aproape permanent în efluenții gazoși generați de sursele mobile sau staționare. Studiile efectuate au arătat că un catalizator standard utilizat în oxidarea alcanilor (Pt/γ-alumină) este sensibil la prezența dioxidului de sulf, activitatea sa diminuându-se semnificativ după o lungă expunere la acest gaz. Sisteme catalitice ce conțin Rh sau Pd alături de Pt sunt cu mult mai rezistenți, deoarece ei inhibă reacția de oxidare a SO_2 la SO_3, acesta din urmă fiind adevarata otravă pentru catalizatori [383].

Un aspect interesant este legat de *cinetica* procesului de oxidare a alcanilor. Este vorba despre dependența ce există între legea cinetică și natura metalului. Astfel, pentru propan și metan, pe Pd și Rh, ordinul în raport cu oxigenul este apropiat de zero, iar în raport cu hidrocarbura este cca. 0,5; în schimb, pe platină, aceste ordine sunt -1 și respectiv 2 [380]. Aceasta sugerează faptul că, pe Pd și Rh, reacția de suprafață este etapa cinetică determinantă, adsorbția oxigenului fiind mai puternică față de cea a

Scanned with OKEN Scanner

hidrocarburii. Pe platină, reacția este caracterizată de o adsorbție foarte puternică a oxigenului.

O schemă de mecanism propusă pentru reacția de oxidare a hidrocarburilor saturate pe catalizatori metalici presupune următoarele etape [367]:

- adsorbția dehidrogenantă a hidrocarburii pe un centru activ (*)

(1) $C_3H_8 + * \Longleftrightarrow C_3H_{8-x}* + x/2\ H_2$

- adsorbția oxigenului

(2) $1/2\ O_2 + * \Longleftrightarrow O*$

- ruperea legăturilor C-C, cu formare de intermediari adsorbiți

(3) $C_3H_{8-x}* \longrightarrow 3\ CH* $ sau

(4) $C_3H_{8-x}* + 2\ O* \longrightarrow CO* + H_2O* + C_2H_y$

- oxidarea speciilor ce conțin unul sau doi atomi de carbon

(5) $CO* + O* \longrightarrow CO_2 + 2*$

Pornind de la această schemă de reacții, pentru catalizatorul cel mai activ în oxidare (platina) s-a stabilit următoarea ecuație cinetică simplificată:

$$r = \frac{k.K_C p_C}{K_O p_O^{1/2}}$$

unde k- constanta de viteză pentru reacția (4); P_c , P_o- presiunile parțiale ale hidrocarburii și oxigenului; K_c , K_o - constantele de echilibru pentru reacțiile (1) și (2). Se poate observa că oxigenul manifestă un efect inhibator, fapt remarcat și în cazul oxidării n-heptanului pe Pt/γ-alumină [384].

Oxidarea alchenelor. Oxidarea alchenelor se poate realiza tot pe catalizatori de platină, paladiu sau rodiu, rezultatele fiind superioare față de alcani [352,385]. Mai mult, performanțele celor trei metale sunt apropiate, iar efectul dimensiunilor particulelor asupra activității nu poate fi neglijat. Efectul oxidului de ceriu introdus alături de suport, deși pozitiv în acest caz, rămâne totuși de mică importanță.

Si sub aspect cinetic, lucrurile sunt mult diferite în cazul oxidării alchenelor, față de alcani. In tabelul 2.10 sunt prezentate valorile parametrilor cinetici pentru oxidarea propenei pe diferiți catalizatori. Pentru Pt și Pd se observă un efect inhibant foarte puternic al propenei; în cazul rhodiului, efectul este invers, deoarece oxigenul blochează puternic adsorbția olefinei. Spre deosebire de alcani, în cazul olefinelor se realizează o adsorbție pe metal prin legaturi de tip π.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.10. Parametrii cinetici pentru oxidarea propenei: m şi n - ordinele parţiale de reacţie în raport cu oxigenul, respectiv propena; E_a - energia aparentă de activare.

Metal	Paladiu			Platină			Rhodiu		
Suport	-	Al_2O_3	CeO_2 Al_2O_3	-	Al_2O_3	CeO_2 Al_2O_3	-	Al_2O_3	CeO_2 Al_2O_3
m	+1,5	+1,5	+0,7	+1,8	+2,0	+1,5	-1,3	-0,8	0,0
n	-0,6	-0,5	-0,3	-0,8	-1,0	-0,6	+1,3	+0,9	+0,5
E_a kJ/mol	125	63-117	63	92	67-125	80	96	67-92	92

Această adsorbţie este foarte puternică în cazul platinei şi paladiului, ceea ce explică ordinele cinetice observate. Din contră, aceasta este mult mai slabă pe Rh (în comparaţie cu adsorbţia oxigenului), fapt ce justifică ordinul pozitiv faţă de hidrocarbură.

Oxidarea hidrocarburilor aromatice. Intr-un studiu recent [386] s-a investigat conversia catalitică a benzenului pe metale din grupa a VIII-a, depuse pe alumină. Rezultatele obţinute la 180°C indică următoarea ordine de activitate:

$$Pt > Pd > Co \sim Ru > Rh > Ni$$

Pentru toţi catalizatorii, singurul produs de oxidare a fost CO_2. Pentru platină, conversia benzenului creşte proporţional cu mărimea particulelor. Parametrii cinetici ai reacţiei sunt dependenţi de natura metalului. Astfel, ordinele parţiale în raport cu benzenul şi oxigenul sunt: 0,22 si 0,53 (pentru Pt), respectiv 0,15 şi -0,15 (pentru Pd).

Conversia catalitica a hidrocarburilor cu vapori de apa. Cunoscută şi sub numele de reformarea cu abur, conversia catalitică a hidrocarburilor este procesul prin care se realizează oxidarea acestora, conform reacţiilor următoare:

$$C_xH_y + 2\,H_2O \longrightarrow (2+y/2)\,H_2 + x\,CO_2$$

$$C_xH_y + 2\,H_2O \longrightarrow C_zH_u + (H_2 + CO_2 + \ldots) \quad cu\ z < x$$

A doua transformare este întâlnită în conversia selectivă a hidrocarburilor alchil-aromatice.

Ca regulă generală, reformarea cu abur a hidrocarburilor are loc la temperaturi de 400-500°C, pe catalizatori ce conţin ca parte activă metale din grupa a VIII-a. Pentru conversia unui amestec propan - propenă [387] s-a stabilit următoarea ordine de activitate:

Scanned with OKEN Scanner

$$Rh \sim Ir > Pt > Co > Ru > Ni \sim Re$$

In cazul conversiei toluenului la benzen, dioxid de carbon și hidrogen (440°C, apă/toluen = 8), Duprez și colab. [388] au găsit o ordine asemănătoare:

$$Rh > Pd > Pt > Ni > Ir$$

De asemenea, natura suportului este un element important în stabilirea activității catalizatorului. Pentru reformarea propanului pe diferiți catalizatori [389] s-a stabilit că

$$Pt/CeO_2 > Pt/Al_2O_3 > Rh/CeO_2 > Pd/CeO_2 > Pd/Al_2O_3 > Rh/Al_2O_3$$

Se poate mai întâi observa că oxidul de ceriu este un suport mai bun decât alumina. De altfel, s-a constatat că introducerea ceriei alături de un suport obișnuit, exercită un efect promotor esențial în reacție. Un al doilea aspect, ce poate fi remarcat din această ultimă serie de activitate, este relația dintre Pt și Rh, care este inversă față de rezultatele prezentate mai sus.

Studiile mai recente de conversie a propanului la 450°C, pe catalizatori de Pt, Rh și Pt-Rh, depuse pe Al_2O_3 și CeO_2-Al_2O_3 [358], pot explica în bună măsură aceste comportări. Reacția de oxidare a propanului are loc în două etape:

$$C_3H_8 + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,CO + 7\,H_2$$
$$3\,CO + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2$$

Rhodiul este un metal foarte activ pentru prima reacție, dar mult mai puțin activ pentru reacția a doua. De fapt, în cazul utilizării acestui catalizator au fost identificate cantități importante de CO [390,391], care inhibă metalul. Un catalizator bimetalic (ex.Pt-Rh) este mai activ, deoarece Rh catalizează foarte bine conversia hidrocarburii la CO, în timp ce platina este foarte activă în conversia CO la CO_2[358]. De asemenea, oxidul de ceriu este în același timp activ și în cea de a doua reacție, fapt ce explică rolul de promotor al acestuia în proces.

Este interesant de urmărit competiția între reacțiile de oxidare a hidrocarburilor cu oxigen, respectiv cu vapori de apă. In prezența oxigenului reacția este mult mai rapidă, diferența între temperaturile pentru care se realizează 50 % conversie fiind de 100-150°C [158]. In aceste condiții, interesul pentru reformarea cu vapori de apă există doar în procesele de conversie a hidrocarburilor cu cantități de oxigen substoichiometrice. In figura 2.21 se pot observa rezultatele unui asemenea experiment [392].

Scanned with OKEN Scanner

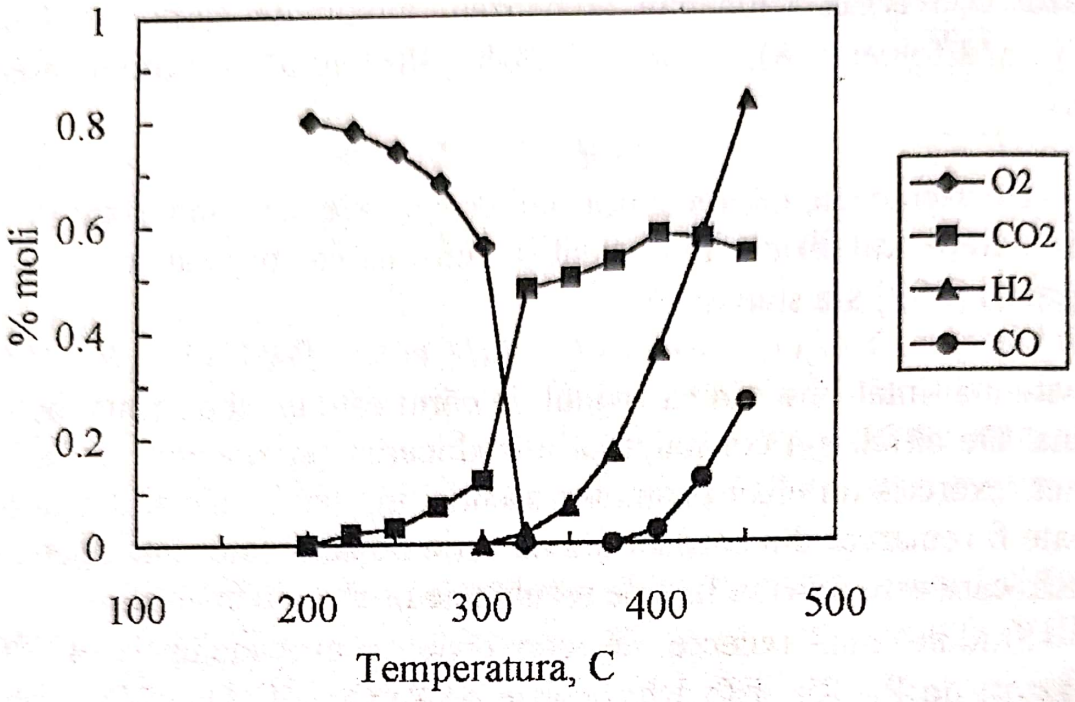


Fig. 2.21. Distribuția produselor la oxidarea termoprogramată a propanului pe un catalizator 1% Pt 0,2%Rh 12%CeO_2/Al_2O_3; Inițial: 0,4%C_3H_8 și 0,8%O_2 (vol) [392].

Se poate observa că reacția de reformare cu vapori de apă începe abia după consumul integral de oxigen, iar cantitatea de CO rezultată nu este neglijabilă.

Mecanismul cel mai vehiculat pentru reformarea cu vapori de apă a hidrocarburilor, pentru catalizatori pe bază de metale nobile, este de tip bifuncțional, în care metalul activează hidrocarbura, iar suportul activează molecula de apă. Dacă M este un centru metalic, iar S un centru pe suport, mecanismul poate fi scris astfel [158]:

- adsorbția disociativă a hidrocarburii:

(1) $C_3H_8 + M \longrightarrow C_3H_7\text{-}M\text{-}H$

(2) $C_3H_7\text{-}M\text{-}H + M \longrightarrow CH_x\text{-}M + C_2H_y\text{-}M$

- adsorbția disociativă a apei:

(3) $H_2O + S\text{-}O\text{-}S \longrightarrow 2\,(OH\text{-}S)$

- transferul și reacția unui hidroxil de pe suport cu o specie CH_x de pe metal:

(4) $CH_x\text{-}M + 2\,(OH\text{-}S) \longrightarrow (CO, CO_2, H_2) + M + S\text{-}O\text{-}S$

Reacția se continuă prin descompunerea speciilor ce conțin doi atomi de carbon, urmată de etapa (4).

Fiind vorba despre o reacție bifuncțională, ce are ca etapă cinetică determinantă migrarea grupei hidroxil de pe suport spre metal, viteza de reacție va depinde de un parametru, I_o, ce definește interfața metal-suport, pentru un metru pătrat de catalizator. Acesta depinde de parametrii morfologici ai catalizatorului [221]:

$$I_o = D_o^2 X_m \beta \rho / A$$

unde: D_o - dispersia metalului, X_m - conținutul în metal (%gr), ρ - masa volumica a metalului (g/m^3), β - parametru ce depinde de forma particulei și A - aria specifică a catalizatorului (m^2/g).

Analiza cinetică a mecanismului de mai sus arată că viteza intrinsecă a reacției (pe m^2 metal) este proportională cu termenul I_o^{1-n}, unde n este ordinul parțial de reacție în raport cu hidrocarbura.

Ca o concluzie la acest paragraf, se poate sublinia faptul că pentru reacția de conversie a hidrocarburilor cu oxigen și vapori de apă cei mai buni catalizatori sunt Pt/Al_2O_3, respectiv $Pt\text{-}Rh/CeO_2\text{-}Al_2O_3$.

♦ *Conversia catalitică a compușilor organici halogenați*

Compușii organici halogenați, datorită proprietăilor fizico-chimice deosebite, își găsesc foarte multe aplicații, atât în sectorul industrial, cât și domestic. In aceste condiții, numărul de surse ce pot elimina în atmosferă efluenții conținând aceste substanțe, este de asemenea important. Decontaminarea acestor efluenți este obligatorie deoarece produsele halogenate au un pronunțat efect cancerigen, iar unele dintre ele pot genera dezechilibre ecologice de mari proporții. Este suficient să amintim derivații fluorurați sau tricloretilena, care au distrus parțial pătura protectoare de ozon din stratosferă.

Tehnologiile curente, aplicate în eliminarea compușilor organici halogenați, se bazează pe incinerarea gazelor reziduale la temperaturi de peste 1000°C [393]. Metoda prezintă cel putin două dezavantaje:

- condițiile severe de lucru favorizează formarea unor poluanți foarte periculoși, cum ar fi dioxina, oxizii de azot sau dibenzofuranul;
- consumul de combustibili este foarte mare, deoarece concentrațiile produselor de convertit în efluenții tratați sunt reduse [394,395].

Scanned with OKEN Scanner

De aceea, dezvoltarea unor metode catalitice, capabile să elimine compușii cu halogeni, în condiții blânde de operare, sunt de mare interes în prezent.

Există un numar important de informații (publicații, patente) referitoare la procesele catalitice de eliminare a acestor poluanți, sistematizate în două articole de sinteză [396,397]. Reacția de bază constă în oxidarea totală a substanțelor organice:

$$C_xH_yCl + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + HCl$$

In proces este necesară prezența vaporilor de apă pentru a preveni formarea clorului elementar. Acidul clorhidric rezultat este reținut prin absorbție, într-un scruber cu care trebuie echipată instalația de tratare.

Cele mai multe studii sunt concentrate pe dezvoltarea a două tipuri de catalizatori:

- *metale nobile*: Pd, Pt, Rh, Ru [245, 254-256, 398-403],
- *oxizi ai metalelor tranziționale*: Cr, Cu, Mg, Ni, Co [257-259,395,404-412].

Metalele nobile, deși active în proces, au însă dezavantajul prețului ridicat și al unei stabilități reduse la acțiunea clorului și a acidului clorhidric. Oxizii metalelor tranziționale depuse pe suport, ca și alte tipuri de catalizatori ce vor fi prezentați în continuare, prezintă o activitate mai redusă, fiind în același timp sensibili la prezența derivaților halogenați aromatici.

Si alți catalizatori, de tipul TiO_2/SiO_2 [446], TiO_2-(SO_4) [413] sau CuCl [414] au fost menționați ca fiind eficienți în conversia derivaților halogenați. Karmakar și Greene [415-417] au stabilit că zeoliți de tip Y, schimbați ionic cu Cr și Co, sunt foarte activi pentru oxidarea unor derivați ca: tetraclorura de carbon, clorura de metilen și tricloretilena. Produsele primare de reacție au fost HCl, CO, CO_2 și urme de Cl_2. Mai recent, Schneider și colab.[418] realizează descompunerea în aer a unor derivați halogenați (clormetan, clorura de metilen și 1,2-dicloretan) pe catalizatori de tip perovskiți ($LaMnO_3$ și $LaCoO_3$) depuși pe monolit cordierit. Conversiile sunt totale la 550°C, fără a se observa dezactivarea catalizatorilor.

Un sistem catalitic foarte interesant, pe bază de oxizi de cupru și mangan, depuși pe carbonat de sodiu, a fost propus de Stenger și colab. [407]. Acest sistem este capabil să realizeze simultan conversia chimică și reținerea HCl și Cl_2 (pe carbonat). De exemplu, pentru distrugerea triclor-

Scanned with OKEN Scanner

etilenei au loc următoarele reacţii în sistem gaz-solid-solid:

$$3/2\ Na_2CO_3 + C_2HCl_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 3NaCl + 7/2\ CO_2 + 1/2\ H_2O$$

$$C_2HCl_3 + 3/2\ O_2 + 3/2\ CuO \longrightarrow 3/2\ CuCl_2 + 2\ CO_2 + 1/2\ H_2O$$

$$CuCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaCl + CO_2 + CuO$$

Autorii demonstrează că , la temperaturi de 250-400°C, o viteză spaţială de 6700 h^{-1} şi concentraţii iniţiale de 30-350 ppm poluanţi în aer, substanţe ca: tricloretilena, Freon-11 sau toluenul, sunt convertite integral.

In cele mai multe cazuri, catalizatorii utilizaţi pot realiza conversii totale ale poluanţilor la temperaturi mai mari de 300°C. Există însă şi excepţii. Astfel, un catalizator de tip CrO_3/cărbune activ, este capabil să activeze reacţia de descompunere în aer a unor derivaţi clorurați (clorura de metilen, 1,2-dicloretan, 1,2,4-triclorbenzen, tetracloretilena, tetracloretan sau tetraclorura de carbon) chiar la temperatura de 250°C [408]. Conversia este totală şi selectivă la CO_2, CO şi HCl. De asemenea, clorura de metilen este transformată complet la 275°C pe sulfat-oxid de titan [413]. Un catalizator de tip $TiO_2/V_2O_5/WO_3/SnO_2$/Pt realizează o conversie de 99% a CCl_4 la 280°C[412].

Compuşii organici cu *fluor* constituie prin efectul lor nociv asupra mediului o categorie specială în cadrul derivaţilor halogenaţi. Este bine cunocut faptul că substanţele de tip cloro-fluoro-carbon distrug ozonul. Dintre acestea, mai cunoscute sunt CCl_3F (freon-11) şi CCl_2F_2 (freon-12), foarte mult utilizate în ultimii ani ca agenţi frigorifici sau pentru formarea aerosolilor. Legile internaţionale interzic complet producerea şi utilizarea acestor substanţe începând cu 1 ianuarie 1996. Totuşi, se estimează că în lume există în prezent cca. 2,1 milioane tone de astfel de compuşi [419]. Pentru a stopa fenomenul de compromitere a stratului de ozon, este necesară eliminarea acestui stoc. Au fost propuse în acest scop, două tipuri de metode:

- *metode distructive*: tratamente în plasmă, cu raze UV, cu radiaţii de energie înaltă, incinerare, descompunere catalitică [420-423];
- *metode de conversie în produse utile*.

Conform datelor termodinamice, descompunerea termică a freonilor, este o reacţie imposibil de realizat:

$$CCl_3F \Longleftrightarrow C + Cl_2 + ClF \qquad \Delta G = 650\ kJ/mol$$

Reacţia devine termodinamic posibilă ($\Delta G < 0$) în prezenţa unor substanţe

ca H_2O, O_2 sau H_2, la o temperatură de cca. 700°C:

$CCl_3F + 2\,H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + 3\,HCl + HF$ $\quad \Delta G = -441,37\ kJ/mol$

$CCl_3F + O_2 \Longleftrightarrow CO_2 + Cl_2 + ClF$ $\quad \Delta G = -306,67\ kJ/mol$

$CCl_3F + 4\,H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + 3\,HCl + HCl + HF$ $\quad \Delta G = -411,78\ kJ/mol$

In prezenţa unor catalizatori adecvaţi, reacţiile pot fi realizate în condiţii blânde. Gama de catalizatori testaţi este diversă .

Okazaki şi colab.[424] au studiat descompunerea $CClF_3$, CCl_2F_2, CCl_2FCClF_2 şi CF_4 în prezența apei, pe Fe_2O_3/cărbune activ. Catalizatorul este activ la 450°C, dar se dezactivează în timp. Produsele de descompunere au fost CO_2, CO, HCl, HF şi urme de CX_3COX (X=Cl,F). O activitate bună au demonstrat zeoliţii: HY şi CrY [423,425,426] sau HM şi H-ZSM-5 [426] în descompunerea compuşilor organici cloro-fluoruraţi. Pe parcursul derulării procesului, zeoliţii suferă uşoare modificări de structură, cu efecte negative în actul catalitic. Si alţi catalizatori cu proprietăţi acide au fost testaţi: γ-alumina [427], Cr_2O_3-ZrO_2 [428] sau TiO_2-SiO_2. Aida şi colab. [430] au lucrat cu catalizatori pe bază de aur (Au/Co_3O_4 şi Au/Al_2O_3), considerând că dezactivarea catalizatorilor se datoreşte efectului coroziv al produselor de reacţie. Descompunerea în prezenţa hidrogenului a constituit de asemenea obiectul unor studii [431-433]. Catalizatori de tip NiO-Cr_2O_3 sunt activi în acest proces. Nagata şi colab. [434] au investigat descompunerea oxidativă a unor freoni în prezenţa hidrocarburilor. Catalizatorii activi în această reacţie trebuie să posede o funcţiune acidă. Cea mai bună activitate au dovedit sistemele: WO_3/γ-Al_2O_3 şi $V_2O_5//\gamma$-Al_2O_3.

Aşa cum s-a arătat mai sus, o a doua alternativă de consum a rezervelor de derivaţi fluoroclorurați o constituie transformarea lor în produse utile. Oferim spre exemplificare două exemple .

Takita şi colab. [435-437] au studiat posibilitatea conversiei diclor-difluor-metanului cu amoniac la acid cianhidric:

$$CCl_2F_2 + 5/3\ NH_3 \longrightarrow HCN + 2\,HCl + 2\,HF + 1/3\ N_2$$

Catalizatorii testaţi au fost: Ni (pudră), $NiTiO_3$, Pt/C, Rh/C, Pd/AlF_3-C, Au/LaF_3, Pt/LaF_3

van Bekkum şi colab. [419] studiază posibilitatea conversiei CCl_2F_2 într-un produs hidrofluorurat (CH_2F_2), care poate fi utilizat ca agent frigorific, fără a fi nociv pentru mediu.

$$CCl_2F_2 + 2\,H_2 \longrightarrow CH_2F_2 + 2\,HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia este posibilă deoarece clorul poate fi mult mai uşor substituit cu hidrogen decât fluorul. Dintre metalele nobile depuse pe cărbune activ, paladiul s-a dovedit cu adevarat activ în reacţia de hidrogenoliză.

Conversia catalitică a compuşilor organici cu oxigen şi azot

In categoria VOC, pe lângă hidrocarburi şi derivaţi halogenaţi, un loc important îl ocupă substanţele organice ce conţin oxigen sau azot. Termenii inferiori ai unor clase ca: alcooli, esteri, aldehide, cetone, amine, nitrili, au largi implicaţii în activităţile umane, fapt pentru care ei se regăsesc în cantităţi importante în efluenţii deversaţi în atmosferă. Severitatea tot mai pronunţată a normelor privind protecţia mediului "stimulează" considerabil activităţile ce au ca scop limitarea pierderilor unor astfel de poluanţi în mediul înconjurător. Ca titlu de exemplu, "*Clean Air Act*", prevede că până în anul 1998, în SUA să se reducă cu 90 % emisiile de VOC faţă de 1990[438].

Oxidarea catalitică este metoda cea mai adecvată pentru conversia VOC, ea fiind mult mai economică şi "curată" în raport cu tehnicile clasice de incinerare la temperaturi ridicate. Optimizarea formulei de catalizator nu este însă un lucru uşor, în primul rând din cauza marii varietăţi a moleculelor de VOC şi a complexităţii amestecurilor generate de sursele poluante. Mai mult, catalizatorul trebuie să fie activ, dar să permită în acelaşi timp o conversie selectivă a substanţelor organice la compuşi inofensivi. Acest deziderat este cu atât mai dificil de realizat în cazul substanţelor ce conţin heteroatomi (O, N).

Catalizatorii tipici pentru astfel de transformări chimice sunt metalele nobile (Pt,Pd) depuse pe suport sau oxizii metalici. Aceştia sunt foarte activi, însă, în numeroase cazuri se obţin produse toxice, cum ar fi CO, acetaldehida, oxizi de azot etc. In cele ce urmează se fac referiri la câteva studii mai recente referitoare la conversia catalitică a compuşilor organici cu oxigen şi azot.

Papaefthimiou şi colab. [386] au studiat combustia catalitică a butanolului şi acetatului de etil pe metale din grupa a VIII-a depuse pe alumină. Activitate catalitică stabilită la 180°C variază astfel:

- pentru oxidarea butanolului: $Pt > Pd > Co > Ru > Rh > Ni$
- pentru oxidarea acetatului de etil: $Co > Pt > Pd > Ru > Rh > Ni$

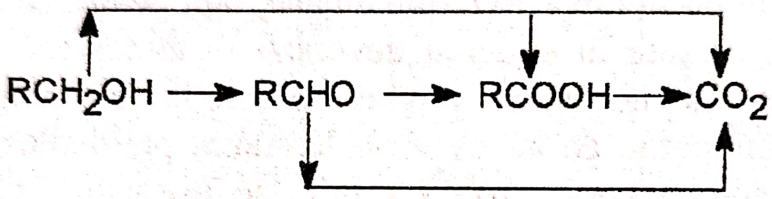
Scanned with OKEN Scanner

S-a observat că platina și paladiu oxidează integral cei doi compuși la temperaturi inferioare valorii de 300°C. Din date cinetice s-a observat că oxigenul are un efect inhibant în derularea procesului.

Catalizatorii pe bază de Pt sau oxizi metalici (Cu, Mg, Cr) au fost testați în oxidarea unei game largi de alcooli și derivați cu azot [440]. Experimentele efectuate cu izotopi de carbon și hidrogen, au permis stabilirea treptelor intermediare de reacție, în care aldehidele sunt prezente.

$$RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CHO \rightarrow RCHO \rightarrow \ldots \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CO_2$$

In cazul platinei se consideră că acizii organici pot fi intermediari în proces:



Oxidarea compușilor cu azot (ex.piridina) a fost realizată pe aceiași catalizatori, obținându-se cantități minime de oxizi de azot, în condițiile unei concentrații reduse de oxigen. Un studiu comparativ privind performanțele unui catalizator cu platină, față de un oxid mixt (CuO/Cr_2O_3 = 2,5) a fost realizat pentru reacția de oxidare a dimetilformamidei [441]. In timp ce platina este puțin mai activă, oxizii sunt mult mai eficienți în limitarea reacțiilor de formare a oxizilor de azot (figura 2.22).

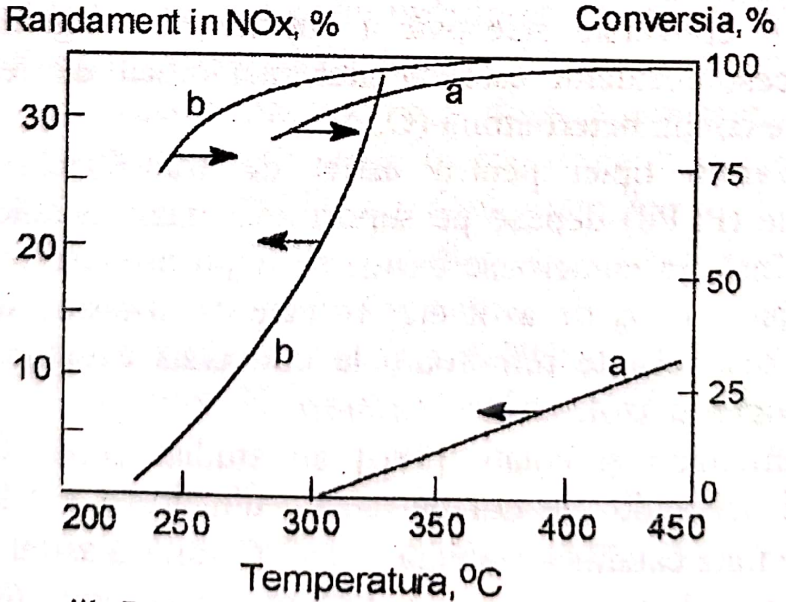


Fig. 2.22. Conversiile DMF și randamentele în NO_x obținute pe oxizi metalici (a) și platină (b); concentrația DMF=2,2g/m³aer.

Catalizatorii de tip oxizi sunt în acelaţi timp mai rezistenţi decât cei cu platină la acţiunea derivaţilor halogenaţi, în procesul de oxidare al DMF sau al unor compuşi cu oxigen (etanol, acetona) [441].

Sistemul catalitic Pt-Pd-Rh/suport monolitic metalic este mai activ în oxidarea dipropilaminei cu aer, decât un oxid mixt (Cu-Cr-Mn), în schimb, acesta din urmă conduce la formarea unor cantităţi mai reduse de oxizi de azot [442].

Studii privind oxidarea unor solvenţi (acetona, acetat de butil, izopropanol) au fost efectuate pe catalizatori bazici, cu structură de perovskit sau spinel [443]. In toate cazurile au fost identificate între produse specii parţial oxidate, iar cel mai activ catalizator a fost $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$.

Combustia catalitică, asistată de agenţi de oxidare energici poate fi realizată în condiţii mai blânde. Astfel, s-a observat că o serie de VOC (acrilonitril, metanol, stiren, toluen sau 1,2-dicloretan) sunt oxidate mult mai uşor în prezenţă de ozon, pe un catalizator de tip $Ba\text{-}CuO\text{-}Cr_2O_3/Al_2O_3$ [444].

2.2.3.5. Epurarea aerului prin metode fotocatalitice

Deşi cercetările în fotocataliza eterogenă au debutat prin studii asupra reacţiilor în fază gazoasă, interesul privind posibilitatea de aplicare a acestei tehnici la distrugerea poluanţilor prezenţi în aer s-a manifestat doar în ultimii ani. Ca urmare, rezultatele obţinute până în prezent sunt în măsură să clarifice doar parţial aspectele multiple şi complexe din acest domeniu.

Aşa cum s-a arătat în prima parte a lucrării, metodele fotocatalitice se bazează pe absorbţia razelor excitante (cel mai adesea UV) de către un semiconductor (de exmplu TiO_2) [447]. Particularităţile acestor metode reclamă condiţii speciale în aplicarea lor în procesele de depoluare a factorilor de mediu, în particular a aerului. Astfel, fotocataliza eterogenă este aplicabilă în tratarea efluenţilor gazoşi la temperatură ambiantă şi concentraţii foarte mici de poluanţi. Sub aspect economic, tehnica este rentabilă numai pentru debite ale aerului ce nu depăşesc câteva sute de metri cubi pe minut [448]. Reactorul trebuie să asigure simultan o iradiere completă a fotocatalizatorului şi un foarte bun contact între faza gazoasă şi cea solidă. Pentru a ameliora performanţele în această direcţie,

Scanned with OKEN Scanner

recent s-a propus adăugarea la semiconductor a unui adsorbant, capabil să reţină mai bine poluanţii şi produsele de degradare parţială [449]. De exemplu, sistemul catalitic cărbune activ-TiO_2, reţine NO_2 format din NO iniţial, şi conduce la azot elementar ca produs final de reacţie.

Cu toate că lista poluanţilor din aer, a căror eliminare a fost studiată prin procese fotocatalitice este cu mult mai scurtă decât în cazul poluanţilor din apă (care vor fi discutaţi într-un capitol ulterior), ea conţine totuşi majoritatea claselor de compuşi organici [450]: *NO_x, NH_3, H_2S, alchene C_2-C_4, izooctan, hidrocarburi aromatice mononucleare, mono- şi diclormetan, clorfenol, clorură de dicloracetil, alcooli alifatici saturaţi C_1-C_4, metil-terţbutil-eter, aldehide C_1-C_4, acetonă, metilmercaptan, nitrofenol, dimetilformamidă, trimetilamină, acid 2-metilpropanoic.*

Cele mai multe studii au vizat fotodegradarea catalitică a compuşilor organici halogenaţi (în special cloruraţi) [451,452]. S-a observat că randamentele de eliminare a acestor compuşi sunt cu un ordin de mărime superioare faţă de compuşii omologi nehalogenaţi. Aceste diferenţe au fost atribuite reacţiilor în lanţ iniţiate de către radicalii de halogen formaţi ca intermediari.

Studiile efectuatre până în prezent şi rezultatele obţinute au permis stabilirea principalelor domenii care se pretează la aplicarea epurării fotocatalitice:

⇒ tratarea aerului din tunelele rutiere urbane;
⇒ tratarea efluenţilor gazoşi din ateliere şi hale industriale;
⇒ tratarea aerului din spaţii publice, în scopul eliminării mirosurilor;
⇒ tratarea aerului după utilizarea sa în striparea efluenţilor apoşi poluaţi chimic.

BIBLIOGRAFIE

1. Cohn, G., Steele, D., and Andersen, H., 1961, U.S. Patent 2 975 025.
2. Papapolymerou, G.A., and Schmidt, L.D., Langmuir, 1, 1985, 488.
3. Takoudis, C.G., and Schmidt, L.D., J. Phys. Chem., 87, 1983, 958.
4. Takoudis, C.G., and Schmidt, L.D., J. Phys. Chem., 87, 1983, 964.
5. Nikitushina, L.M., and Kuchaev, V.L., Kinetica i Kataliz, 25, 1984, 1399.
6. Markvart, M., and Pour, M., J.Catal., 7, 1967, 279.
7. Mikhailova, E.A., Acta Physicochim., 10, 1939, 653.

Scanned with OKEN Scanner

8. Fukuzawa, H., and Ishihara, Y., Report of Central Res. Inst. Elec. Power Ind., July, 1979.
9. Tsai, J., Agrawal, P.K., Sullivan, D.R., Katzer, J.R., and Manogue, W.H., J.Catal., 61, 1980, 204.
10. Katzer, J.R., in "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Klimisch, R.L. and Larson, J.G., eds, Plenum Press, New York, 1975, 135.
11. Subramanian, B., and Varma, A., Chem. Eng. Commun., 20, 1983, 81.
12. Meier, H., and Gut, G., Chem. -Eng. -Sci., 33, 1978, 123.
13. Andersen, H.C., Green, W.J., and Steele, D.R., Ind. Eng. Chem., 53, 1961, 199.
14. Otto, K., Shelef, M., and Kummer, J.T., J. Phys. Chem., 74, 2690, 1970.
15. Youn, K.C., Hydrocarbon Process., Int. Ed., 2, 1979, 117.
16. Blanco, J., Avila, P., and Marzo, L., Catal. Today, 17, 1993, 325.
17. Otto, K., and Shelef, Z. Phys. Chem., NF, 85, 1973, 308.
18. Peters, M.S., and Wu, J.L.,Atmosph. Environm., 11, 1977, 459.
19. Hardee, J.R., and Hightower, J.W., J. Catal., 86, 1984, 137.
20. Seiyama, T., Arakawa, T., Matsuda, T., Takita, Y., and Yamazoe, N., J. Catal., 48, 1977, 1.
21. Stringaro, J.P., and Gut, G., Chimia, 35, 1981, 231.
22. Inomata, M., Miyamoto, A., and Murakami, Y., J. Catal., 62, 1980, 140.
23. Miyamoto, A., Yamazaki, Y., Inomato, M., and Murakami, J. Phys. Chem., 85, 1981, 2366.
24. Miyamoto, A., Kobayashi, M., Inomato, M., and Murakami, J. Phys. Chem., 86, 1982, 2945.
25. Bosch, H., Janssen, J.J.G., Ondenziel, J., van den Kerhof, F.N.G., van Ommen, J.G., and Ross, J.R.H., Appl. Catal., 25, 1986, 232.
26. Takagi, M., Kawai, T., Soma, M., Onishi, T., and Tamaru, K., J. Phys. Chem., 80, 1976, 430.
27. Janssen, F.J.J.G., and van den Kerkof, F.M.G., Kema Scientific & Technical Reports, 3, 1985, 71.
28. Farber, M., and Harris, S.P., J. Phys. Chem., 88, 1984, 680.
29. Tagagi, M., Kawai, T., Soma, M, Onishi, T., and Tamaru, K., J. Catal., 50, 1977, 441.
30. Morikawa, S., Yoshida, H., Takahashi, K., and Kurita, S., Chem. Lett., 1981, 251.
31. Wong, W.C., and Nobe, K., Ind. Eng., Chem. Prod. Res. Dev., 25, 1986, 179.
32. Pearson, I.M., Ryu, H., Wong, W.C., and Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 1983, 381.
33. Murakami, Y., Inomato, M., Mori, K., Ui, T., Suzuki, K., Miyamoto, A., and Hattori, T., in "Preparation of Catalysts II", Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A., eds., Elsevier, Amsterdam, 1983, 531.
34. Morikawa, S., Takahashi, K., Yoshida, H., and Kurita, S., Proc. 8-th Conf. on Catal., Berlin, 1984, 111.
35. Shikada, T., Fujimoto, K., Kunugi, T., Tominaga, H., Kaneko, S., and Kubo, Y., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 1981, 91.

Scanned with OKEN Scanner

178. Yokomichi, Y., Nakayama, T., Okada, O., Yokoi, Y., Takahashi, I., Uchida, H., Ishikawa, H., Yamaguchi, R., Matsui,H., Yamabe, T., Catal. Today, 29, 1996, 155.
179. Srinivas, G., and Chuang, S.S.C., Proc 207th National Meet., Am. Chem. Soc., San Diego, CA, March 13-18, 1994,p. 167.
180. 180.Zhang, Y., Sun, T., Sarofim, A.F., and Stephanopoulos, M.F., Proc 207th National Meet., Am. Chem. Soc., San Diego, CA, March 13-18, 1994,p. 171.
181. Mergler, Y.., van Aalst, A., and Nieuwenhuys, B.E., Proc 207th National Meet., Am. Chem. Soc., San Diego, CA, March 13-18, 1994,p.161.
182. Leclercq, G., Dathy, C., Mabilon, G., and Leclercq, L., in "Catalysis and Automotive Pollution Control, CaPoC 2", A.Crucq, ed., Stud.Surf.Sci.Catal. vol 71, Elsevier, Amsterdam, 1991, p.181.
183. d'Itri, J.L., and Sachtler, W.M.H., Catal. Lett., 15, 1992, 289.
184. Truex, T.J., Seartle, R.A., and Sun, D.C., Patinum Metals Rev., 36, 1992, 2.
185. Teraoka, Y., Ogawa, H., Furukawa, H., and Kagawa, S., Catal. Lett., 12, 1992, 361.
186. Engler, B.H., Lyrer, J., Lox, E.S., and Ostgathe, K., SAE 950747, 1995.
187. Burch, R., and Scire, S., Appl. Catal. B, 3, 1994, 295.
188. Nishizaka, Y, and Misono, M., Chem. Lett., 1993, 1295.
189. Inui, T., Iwamoto, S., Kojo, S., and Yoshida, T., Catal. Lett., 1993, 239.
190. Kikuchi, E., Yogo, K., Tanaka, S., and Abe, M., Chem. Lett., 1992, 1063.
191. Inui, T., Iwamoto, S., Kojo, S., Shimiu, S., and Hirabayashi, T., Catal. Today, 2, 1994, 41.
192. Montreuil, C.N., and Shelef, M., Appl. Catal. B, 1, 1992, L1.193.
193. Li, Y., and Armor, J.N., Appl. Catal. B, 5,1995, L257.
194. Li, Y., and Armor, J.N., Appl. Catal. B, 3,1994, 55.
195. Bartholomew, C.H., Gopalakrishnann, R., Stafford, P.R., Davison, J.E., and Hecker, W.C., AIChE, 1992, Annual Meeting, Miami Beach, FL, Nov., 1-6, 1992, paper 240a.
196. Grinsted, R.A., Jen, H.W., Montreuil, C.N., Rokosz, M.J., and Selef, M., Zeolites, 13, 1993, 602.
197. Kornatowski, J., Baur, W.H., Pieper, G., Rozwadowski, M., 207th ACS National Meeting, San Diego, CA, March 13-18, 1994, p.141.
198. 198.Tanabe, T., Iiijima, T., Koiwai, J., Yokota, K., and Isogai, A., Appl. Catal. B, 6, 1995, 145.
199. Bennett, C.J., Bennett, P.S., Golunski, S.E., Hayes, J.W., and Walker, A.P., Appl. Catal. A, 86, 1992, L1.
200. Shelef, M., Montreuil, C.N., and Jen, H.W., Catal. Lett., 26, 1994, 277.
201. Yokoyama, C., and Misono, M., J. Catal., 150, 1994, 9.
202. Ansell, G.P., Diwell, A.F., Golunski, S.E., Hayes, J.W., Rajaram, R.R., Truex, T.J., and Walker, A.P., Appl. Catal. B, 2,1993, 81.
203. Bamwenda, G.R., Ogata, A., Obuchi, A.,Oi,J., Mizuno, K., and Skrzypek, J., Appl. Catal. B, 6, 1995, 311.
204. Pang, X.Y., Zeng, H.C., Wu, J.C., and Li, K., Appl. Catal. B, 9, 1996, 149.
205. Sobolev, V.I., et al., J. Catal., 139, 1993, 435.

Scanned with OKEN Scanner

2.3 TEHNOLOGII CATALITICE APLICATE IN PROTECTIA AERULUI

2.3.1. Surse mobile

Așa cum s-a prezentat la începutul cărții, sursele de poluare ale aerului pot fi de doua feluri: mobile și staționare. Tehnicile aplicate în tratarea efluenților gazoși sunt specifice fiecărui tip de sursă, motiv pentru care ele vor fi tratate separat. Mai mult, chiar în cadrul surselor mobile, există mari diferențe între cele echipate cu motoare Otto sau Diesel.

2.3.1.1. Motoarele Otto

Motoarele Otto (cu aprindere prin scânteie) realizează combustia unui carburant (benzina) la dioxid de carbon și apă, pentru a produce energie. Insă, pe lângă CO_2 și H_2O, gazele de eșapament conțin și o serie de substanțe poluante, care sunt rezultatul arderilor incomplete a hidrocarburilor, a reacțiilor secundare ce au loc în motor, cât și datorită prezenței unor compuși (de exemplu cu sulf) în carburant. Astfel, în medie, aceste gaze conțin: 0,1 - 6% CO, 0,5 - 1 % hidrocarburi nearse (HC - incluzând aici și formele de oxidare parțială ale hidrocarburilor), 0,01 - 0,4% NO, < 100 ppm N_2O și 15- 60 ppm SO_2. Cantitatea de poluanți este puternic influențată de raportul aer/carburant în cilindrul de combustie: un exces de aer favorizează obținerea de oxizi de azot, în timp ce aerul insuficient, realizează doar o ardere parțială, la CO și HC (vezi paragraful 2.1).

Având în vedere efectele nocive generate de aceste substanțe, prevederile legale privind emisiile lor în atmosferă devin din ce în ce mai severe. In prezent, există două mari posibilități de a menține conținutul de noxe în limite admise:

- ameliorarea calității carburanților (prin reducerea conținutului de hidrocarburi aromatice, compuși cu sulf și azot, metale etc),
- tratamentele postcombustie (prin metode catalitice) ale gazelor de eșapament.

Metodele catalitice de eliminare a substanțelor poluante conținute în gazele de eșapament se bazează pe următoarele reacții chimice:

Scanned with OKEN Scanner

- oxidarea CO, HC și SO_2:

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$
$$C_xH_y + (x+ y/4)\,O_2 \longrightarrow xCO_2 + y/2\,H_2O$$
$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

- reducerea oxizilor de azot:

$$2\,NO\ (sau\ NO_2) + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2$$
$$2\,NO\ (sau\ NO_2) + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$$
$$(2 +n/2)NO\ (sau\ NO_2) + C_xH_y \longrightarrow (1 + n/2)\,N_2 + y\,CO_2 + n/2H_2O$$

Primele tratamentele catalitice ale gazelor de eșapament datează din 1975. Până în prezent, au fost înregistrate progrese spectaculoase, evoluția sistemelor catalitice marcând mai multe stadii, care vor fi analizate în cele ce urmează.

♦ *Sisteme catalitice*

Catalizatori din generația I-a (1976-1979). Primele convertizoare cu care au fost echipate automobilele au conținut catalizatori capabili să oxideze doar CO și HC. Pentru reducerea conținutului de oxizi de azot s-a aplicat fie metoda recirculării la motor a unei părți a gazelor de eșapament, fie utilizarea unui amestec de combustie sărac în oxigen. O reprezentare schematică a acestui sistem este redată în figura 2.23.

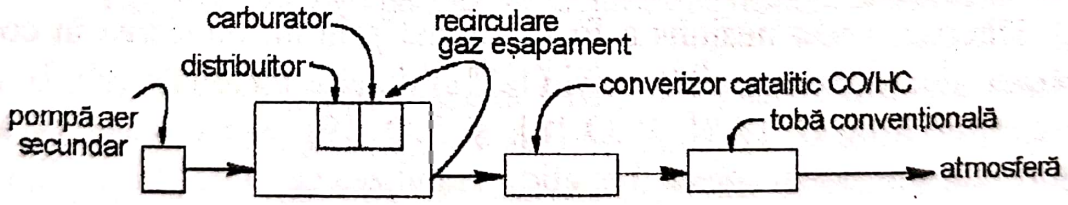


Fig. 2.23. Amplasarea convertizorului catalitic de oxidare

In această perioadă au fost testate mai multe materiale catalitice, între care metalele nobile (Pt, Pd) s-au dovedit a fi cele mai performante. Deși mult mai ieftini și accesibili, catalizatorii pe bază de metale ca: Ni, Cr, Cu, Mn etc, nu au putut fi utilizați din cauza activității lor foarte reduse. De exemplu, un catalizator pe bază de Pd este de peste 100 de ori mai activ

decât $CuO.Cr_2O_3$, la 300°C [1]. Activitatea slabă a catalizatorilor oxidici impunea utilizarea unor convertizoare catalitice foarte voluminoase, cu implicații negative asupra funcționării motorului. Acești catalizatori sunt în același timp foarte vulnerabili la acțiunea compușilor cu sulf [2-4].

Așadar, prima generație de catalizatori de oxidare a constat dintr-o combinație Pt-Pd, activă în domeniul de temperatură 250-600°C. Compoziția tipică a unui astfel de catalizator este Pt/Pd = 2,5/1 - 5/1, iar cantitatea de metale necesară pentru un convertizor este de 1,5 - 3 g.

Acești catalizatori sunt sensibili la unele impurități, cum ar fi oxizii de sulf și tetraetil plumbul (din benzină), sau fosforul și zincul (din lubrifianți) [5-6]. Plumbul, utilizat ca aditiv de creștere a cifrei octanice a benzinei, este practic *"otravă"* pentru toate materialele catalitice. In cazul platinei și paladiului, efectul dezactivant al plumbului este consecința formării unor aliaje, a căror activitate catalitică este foarte redusă:

$$Pt(Pd) + Pb \xrightarrow{aer,900^0C} PtPb(PdPb)$$

S-a dovedit că platina este mult mai tolerantă decât paladiul la acțiunea plumbului. In schimb, paladiul este mai rezistent față de sulf.

Inițial, suportul utilizat pentru dispersia metalelor nobile a fost realizat din γ-Al_2O_3, cu suprafață specifică mare (150-170 m^2/g). S-a observat însă că activitatea catalitică se diminuează foarte mult în timp. Caracterizarea catalizatorilor uzați (măsuratori de suprafețe specifice, difracția razelor X), au demonstrat că în timpul operării, alumina suferă procese de sinterizare și chiar de modificare a fazelor (a fost identificată fază de α-Al_2O_3). Ulterior, acest neajuns a fost eliminat prin introducerea în compoziția suportului a unor cantități mici (1-3%) de alte materiale sub formă de oxizi, cum ar fi La_2O_3 [7,8], BaO [8], și SiO_2 [9]. S-a dovedit că aceste adaosuri au un dublu efect benefic: stabilizează suportul și limitează procesele de aglomerare sau sinterizare ale Pt și Pd în timpul expunerii la temperaturi înalte [10].

Formula optimă pentru un catalizator din prima generație este așadar: Pt/Pd (2,5/1), depuse în concentrație de cca. 0,1 % pe suport de tip CeO_2 - La_2O_3 - γ-Al_2O_3.

Catalizatori de generația a II-a (1979-1986). O nouă generație de catalizatori a fost implementată la sfârșitul anilor șaptezeci, atunci când s-a impus o valoare limită superioară de 1,0 g/milă pentru emisiile de NO_x în

gazele de eşapament. Noile convertizoare trebuiau să realizeze simultan *oxidarea* CO şi HC (la CO_2) şi *reducerea* oxizilor de azot (la azot elementar). Dar, cele două procese reclamă condiţii diferite: oxidarea decurge bine în prezenţa oxigenului, în timp ce reducerea este dezavantajată de acesta. Figura 2.24 este foarte sugestivă în acest sens.

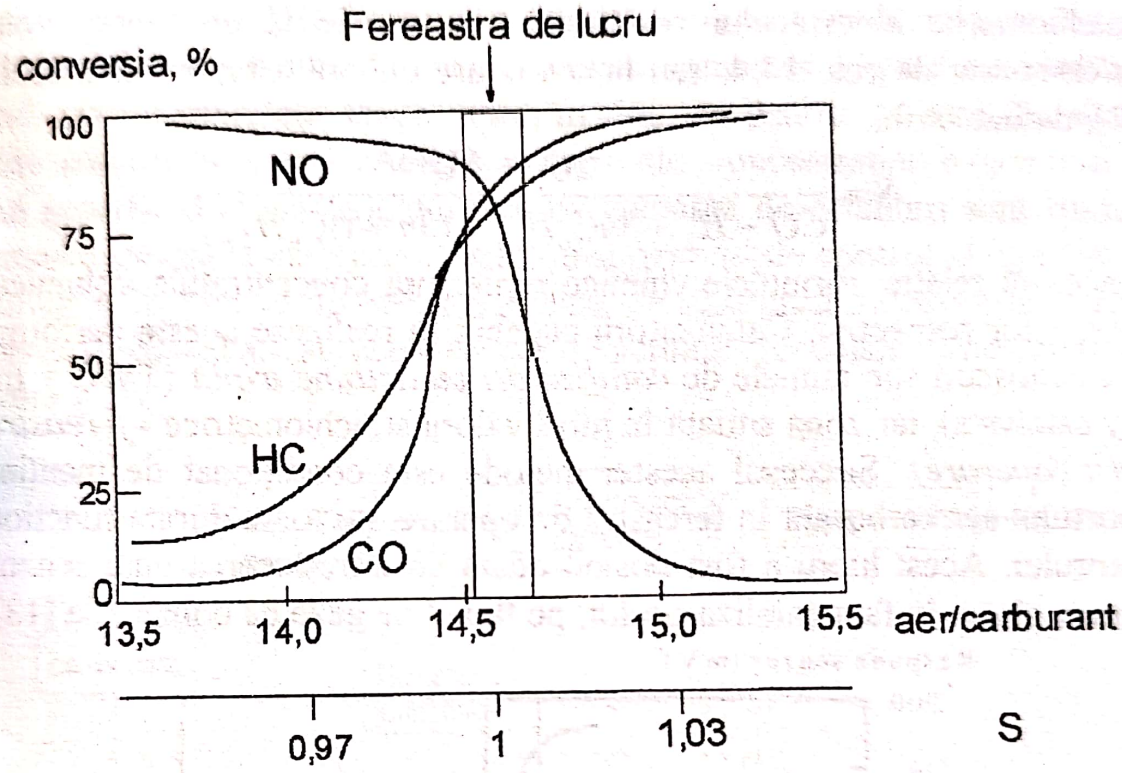


Fig. 2.24. Convesia poluanţilor în funcţie de raportul aer/benzină

Gazele de eşapament ale motoarelor Otto conţin suficiente componente (H_2, CO, HC), capabile să reducă oxizii de azot; de asemenea procentul de oxigen este destul de mic. Prima variantă de convertizor din această generaţie, a fost concepută ca un sistem în două stadii: în prima treaptă acţionează un catalizator de reducere a oxizilor de azot (cu agenţii de reducere menţionaţi) iar în a doua acţionează un catalizator de oxidare a CO şi HC, alimentat în amonte cu aer. Catalizatorul de reducere folosit iniţial a fost pe bază de ruteniu, însă dezavantajul acestuia constă în instabilitatea sa la temperaturi ridicate: începând cu 700°C, el se volatilizează uşor, sub formă de RuO_2. Performanţe bune s-au obţinut şi cu un catalizator de reducere format din Rh [11]. Platina şi paladiul nu sunt

recomandabile deoarece ele reduc oxizii de azot, atât la N_2, cât și la amoniac, iar acesta din urmă, la trecerea peste stratul catalitic de oxidare, este convertit din nou la oxizi de azot.

Dacă se analizeaza figura 2.24, se poate constata că pentru un domeniu îngust a raportului aer/carburant, situat în jurul valorii stoichiometrice, cei trei poluanți (CO, HC și NO) pot fi convertiți simultan. Stoichiometria amestecului reacțional corespunde la un raport volumic aer/carburant de cca. 14,4, sau la o valoare unitară a raportrului Schlatter [12], definit astfel:

$$S = \frac{2O_2 + NO}{CO + H_2 + 3nC_nH_{2n} + (3n+1)C_nH_{2n-1}}$$

In această relație, formulele chimice reprezintă concentrațiile volumice ale compușilor respectivi. Catalizatorii capabili să realizeze aceste performanțe sunt cunoscuți sub numele de *catalizatori cu acțiune triplă* (TWC = three-way catalysts), iar zona situată în jurul valorii stoichiometrice - *fereastră de lucru (operare)*. Succesul acestei metode este condiționat de menținerea raportului aer/carburant în fereastra de operare, pe toată durata funcționării motorului. Acest lucru a fost posibil odată cu introducerea unui senzor de oxigen, plasat în fața catalizatorului, pe fluxul de gaze de combustie [13].

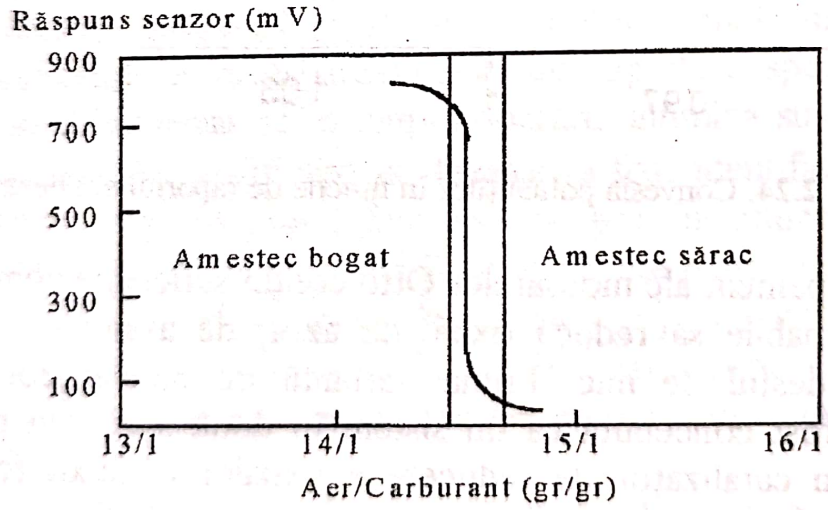


Fig. 2.25. Profilul de răspuns al senzorului de oxigen.

Acest senzor (numit senzor lambda sau EGO - exhaust gas oxygen), este compus din doi electrozi din platină cu suprafață mare și un electrolit solid

(anionic conductiv) din oxid de zirconiu stabilizat. Un electrod este plasat direct în fluxul de gaze, pentru a sesiza conținutul în oxigen, în timp ce al doilea, folosit ca referință, este plasat în aer liber. Așa cum se poate remarca din figura 2.25, semnalul (în mV) generat de către senzor este foarte puternic dependent de conținutul în oxigen.

De fapt, electrodul este un catalizator, care realizează pe suprafața sa conversia CO și HC pe baza oxigenului prezent în fluxul gazelor de combustie. La un conținut mic în oxigen (amestec bogat) concentrația acestui gaz pe suprafață scade rapid, în timp ce pentru un amestec sărac, rămâne oxigen în exces. Aceste abateri ale concentrației oxigenului în stratul superficial al electrodului față de valoarea de echilibru sunt traduse în semnale trimise la carburator sau la dispozitivul de control al injecției de carburant și în funcție de aceste semnale, se ajustează valoarea raportului aer/benzină. Schematizat, acest sistem de acțiune "feedback" este prezentat în figura 2.26.

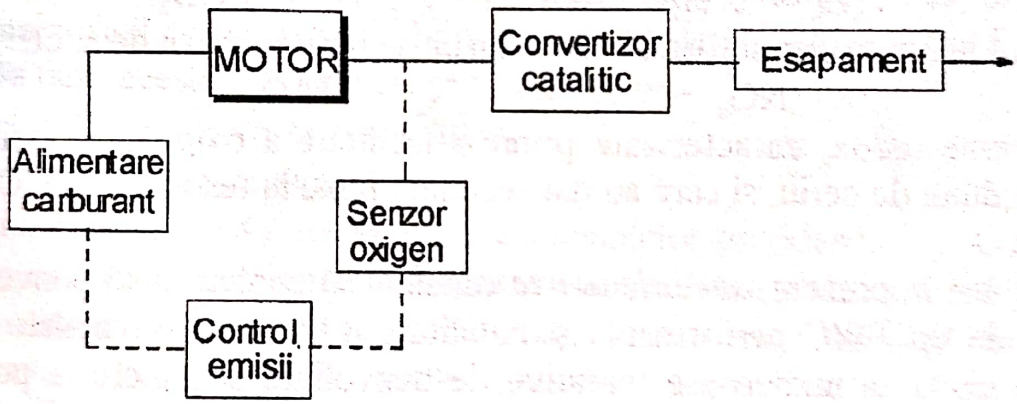


Fig. 2.26. Elementele principale ale sistemului de control cu senzor.

Dispozitivul complet, instatalat pentru prima dată în 1979, este în realitate un sistem electronic foarte sofisticat.

Senzorii moderni au cunoscut unele îmbunătățiri, pentru a mări toleranța la otrăvurile (fosfor, siliciu) prezente în eșapament. De asemenea, pentru a fi operant și în etapa de pornire a motorului, s-a introdus senzor cu încălzire [14].

Sistemul "feedback" de acțiune al dispozitivului introduce un timp de întârziere în reglarea raportului aer/carburant. Aceste perturbații se caracterizează prin două mărimi: amplitudinea raportului și frecvența de răspuns (Hz). Un control eficient se poate realiza la amplitudini scăzute

Scanned with OKEN Scanner

(aer/carburant < 0,5) şi frecvente mai mari de 1,5 Hz.

Pentru a atenua perturbaţiile, au fost introduse componente catalitice capabile să stocheze oxigenul, sau să-l elibereze, în funcţie de abaterile faţă de starea de echilibru [15,16]. O astfel de substanţă, curent utilizată în constituirea convertizoarelor TWC moderne, este CeO_2. Efectul tampon al acestei componente redox se bazează pe doua reacţii diferite ce au loc în condiţii de operare anormale. Astfel, CeO_2 cedează oxigen în cazul unui amestec bogat:

$$CeO_2 + CO \longrightarrow Ce_2O_3 + CO_2$$

pe care îl recupereaza în condiţiile unui exces de aer (amestec sărac):

$$Ce_2O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CeO_2$$

Un alt efect benefic al oxidului de ceriu în procesul de conversie a poluanţilor rezidă din faptul că acesta este un catalizator bun pentru oxidarea cu vapori de apă:

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$$

$$C_xH_y + 2\ H_2O \longrightarrow (2 + y/2)\ H_2 + x\ CO_2$$

La rândul lui, hidrogenul format este capabil să reducă oxizii de azot:

$$NO_x + x\ H_2 \longrightarrow N_2 + x\ H_2O$$

Alte sisteme redox, caracterizate printr-o labilitate a oxigenului asemănătoare oxidului de ceriu, şi care au dat rezultate bune la teste, sunt NiO/Ni şi Fe_2O_3/FeO.

Până în prezent, *speciile active* capabile să confere unui convertizor catalitic de tip TWC performanţă şi fiabilitate înalte rămân metalele preţioase. In ciuda a numeroase tentative de dezvoltare şi punere la punct a unor catalizatori pe bază de oxizi metalici obişnuiti (Co_3O_4, CuO, Cr_2O_3, ZnO, MnO_2 etc), rezultatele sunt departe în urma celor obţinute pe Pt, Pd sau Rh. In raport cu oxizii metalici, metalele preţioase dovedesc calităţi superioare:

- o mare activitate intrinsecă,
- acţiune catalitică pe un domeniu foarte larg de temperatură,
- rezistenţa la fritare,
- rezistenţă mai buna la otrăvirea cu sulf.

Prin urmare, platina şi paladiul sunt elementele active în reacţiile de oxidare, însă comportarea celor doua metale în procesul de depoluare nu este identică. Astfel, spre deosebire de paladiu, platina suferă un proces de fritare rapidă la temperaturi înalte, în mediu oxidant [17], în schimb, platina

Scanned with OKEN Scanner

este mai rezistentă decât paladiul la acțiunea plumbului sau fosforului[17-19] și este mai activă în transformarea NO_x și CO în mediu sărac în oxigen.

Totuși activitatea Pt și Pd este insuficientă pentru reducerea oxizilor de azot la azot elementar, acțiunea lor fiind inhibată de prezența CO. Acest neajuns este eliminat prin introducerea rhodiului, care, pe de o parte este mai puțin sensibil la prezența CO iar pe de altă parte generează mai puțin amoniac prin reducerea oxizilor de azot decât Pt și Pd. In schimb, Rh este sensibil la otrăvirea cu Pb și P. Un alt dezavantaj este acela că, în mediu oxidant, la temperatură înaltă, el trece în Rh_2O_3, care poate forma soluții solide cu alumina din suport. De asemenea, acest oxid poate acoperi cristalitele de Pt, pe care le dezactivează [20]. Cel mai bun catalizator pentru reducerea NO la N_2 este ruteniul [21]. Insă el nu este utilizat în practică deoarece în mediu oxidant formeaza oxizi volatili care, până în prezent, nu au putut fi stabilizați.

Intr-un catalizator post-combustie auto, metalele prețioase sunt depuse pe un *suport*. γ-Alumina este componenta principală a suportului, ea fiind stabilizată cu o serie de adaosuri pe bază de Ni, La, Ce, Ba, Fe, Zr, Si etc. De fapt, aceste elemente au efecte multiple:

- îmbunătățirea activității catalitice;
- stabilizarea suportului;
- limitarea procesului de sinterizare a metalelor prețioase.

In particular, nichelul ameliorează activitatea platinei și paladiului în reacția de reducere a NO [23]. El poate de asemenea cataliza reacțiile de conversie a CO și H_2S în mediu reducător și servește ca tampon redox pentru atenuarea fluctuațiilor din jurul valorii stoichiometrice. Oxidul de ceriu are, la rândul său, efecte importante:

- evită fritarea aluminei,
- diminuează reacția dintre rhodiu și alumină,
- catalizează reacția de oxidare a CO cu vapori de apă [23].

Lantanul, adăugat la paladiu, permite obținerea de conversii superioare în reducerea NO și oxidarea cu vapori de apă [24], iar asociat cu platina, evită în bună măsură aglomerarea cristalitelor de metal nobil. In ceea ce privește siliciul, s-a observat că acesta este un foarte bun stabilizant contra fritării [25]. Incorporarea prealabilă de rodiu într-un suport de tip ZrO_2, introdus apoi într-o matrice de γ-alumină permite evitarea difuziei Rh în alumină,

Scanned with OKEN Scanner

îmbunătăţindu-se astfel rezistenţa catalizatorului la oxidare la temperaturi înalte [26].

In versiune modernă, catalizatorii comerciali cu acţiune triplă conţin următoarele componente: 0,1 - 0,15% metale preţioase (Pt/Rh = 5/1), dispersate pe γ-alumină, stabilizată cu 1-2% La_2O_3 şi/sau BaO. Uneori se introduce şi nichel, care are rolul de a converti hidrogenul sulfurat. La acest amestec se adaugă10-20% CeO_2. Produsul rezultat este depus în strat subţire, în proporţie de 15%, pe un suport tip fagure. Mărimea şi forma finală a dispozitivului variază cu tipul de automobil, dar, dimensiunile consacrate sunt: 12 - 15 cm diametru şi 7-15 cm lungime. Marii furnizori de convertizoare TWC sunt Degussa, Engelhard, Johnson-Matthey şi Allied-Signal.

Catalizatori din generaţia a III-a (1986-1992). După anul 1985, în domeniul automobilelor se face tot mai mult simţită o strategie operaţională nouă, care presupune realizarea în acelaşi timp a unui consum redus de carburant şi viteze tot mai mari. In această situaţie, catalizatorul cu acţiune triplă este expus în primul rând la temperaturi tot mai ridicate. De asemenea, mari economii de carburant s-au obţinut prin introducerea tehnicii prin care alimentarea este oprită în timpul decelerației, ori în aceste conditii, în zona catalizatorului se realizează o atmosferă puternic oxidantă. Astfel este favorizată dezactivarea componentei pe bază de rhodiu, care la temperaturi mai mari de 800°C, reacţionează cu γ-Al_2O_3 formând o specie inactivă de tip aluminat de rhodiu:

$$Rh_2O_3 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow RhAl_2O_3$$

Reacţia este parţial reversibilă în sensul că în mediu reducător, o parte din rhodiu este eliberat din combinaţia sa cu aluminiul:

$$RhAl_2O_3 + H_2 \text{ (sau CO)} \longrightarrow Rh + \gamma\text{-}Al_2O_3$$

Pentru a minimiza aceste reacţii nedorite au fost propuse mai multe soluţii. Una dintre ele, foarte promiţătoare, constă în depunerea rhodiului pe ZrO_2 care estre un suport mai puţin reactiv. Se consideră că rhodiul poate interacţiona şi cu CeO_2 [27]. La temperaturi înalte cele două componente catalitice reacţionează diminuându-şi activitatea. Pentru a evita aceasta situaţie studiile au fost canalizate în două direcţii:

(a) - stabilizarea ceriului cu oxizi de Zr, Ba, La şi

(b) - prevenirea interacţiei Ce cu Rh [28,29].

Alte studii au fost axate pe optimizarea poziţiei oxidului de ceriu în struc-

Scanned with OKEN Scanner

tura catalizatorului [30]. Se recomandă plasarea acestuia în zonele de deschidere a porilor aluminei, evitându-se în acelasi timp contactul direct cu metalele prețioase din compoziția catalizatorului.

Catalizatorii din această generație se caracterizează printr-o rezistență înaltă la acțiunea unor otrăvuri prezente în carburanți și lubrifianți, cum ar fi P, Si, S. Aceaste performanțe sunt rezultatul unor investigații intense efectuate atât pe linia optimizării compoziției, cât și a texturii catalizatorului. Detaliile tehnologice referitoare la acești catalizatori lipsesc, din motive de confidențialitate.

Catalizatori din generația a IV-a (mijlocul anilor 1990). Așa cum s-a văzut mai sus, un catalizator cu acțiune triplă conține ca specii active platina și rhodiul. Cele doua metale sunt însă foarte scumpe și greu accesibile. In aceste condiții s-a pus problema utilizării paladiului (mai ieftin) ca înlocuitor pentru Pt și/sau Rh. Una dintre primele schimbări în tehnologia convențională de realizare a convertizoarelor TWC a constat în substituirea Pt cu Pd și fabricarea unor catalizatori de tip Pd/Rh [31,32]. S-a încercat de asemenea înlocuirea Rh cu Pd, dar catalizatorii obținuti (Pt/Pd) sunt performanți doar în condiții de operare foarte restrictive.

Rezultatele publicate în anii 1993-94 [33-35] fac cunoscut faptul că paladiul este capabil să substituie Pt și Rh, convertizoarele obținute fiind atât fiabile cât și active în converisa poluanților din gazele de eșapament. Primele dispozitive comerciale au fost elaborate de către firma Ford în 1995. Deși investigațiile sunt în plină desfășurare, se pare că această soluție este de mare perspectivă.

Insă trebuie să se menționeze faptul că aceste realizări nu ar fi fost posibile fără progresele înregistrate pe linia construcției de automobile și a calității carburanților. Astfel, au fost introduse sisteme foarte performante de reglare a perturbațiilor raportului aer/carburant (amplitudini și frecvențe extrem de mici). Catalizatorul este plasat mai aproape de motor, atingerea temperaturii de operare fiind mai rapidă. Calitatea carburantilor s-a îmbunătățit mult, prin diminuarea conținutului de plumb, sulf, azot, aromate.

- ***Suporturi catalitice***

In raport cu catalizatorii clasici utilizați în industria chimică și petrochimică, catalizatorii de postcombustie auto se deosebesc atât prin

Scanned with OKEN Scanner

compoziţia fazei active, dar mai ales prin modul de realizare a lor. Un astfel de catalizator nu poate fi conceput decât pe suport. Suportul are următoarele funcţiuni:

- permite dispersarea fazei active, minimizând astfel consumul (aspect important, fiind vorba de metale preţioase);
- reduce contactele între cristalitele metalice, evitând astfel fenomenul de sinterizare a lor, care este una dintre cauzele principale ale pierderilor de activitate;
- permite realizarea formei geometrice cerute;
- conferă rezistenţă mecanică sistemului catalitic, cerinţă obligatorie, dat fiind regimul dur de operare.

Suportul trebuie să permită trecerea uşoară a gazelor de eşapament, fără a provoca o creştere exagerată a contrapresiunii, dăunatoare funcţionării motorului. De asemenea, acesta trebuie să aibă o suprafaţă specifică importantă şi o porozitate convenabilă, care să permită o bună dispersie a fazei active şi să asigure un transfer de masă suficient de rapid. Proprietăţile mecanice impuse suportului sunt rezistenţa la şoc şi la eroziune. El trebuie de asemenea să reziste la fluctuaţiile termice şi să posede o capacitate calorică redusă, care să-i permită atingerea rapidă a parametrilor de funcţiune după demaraj.

Suporturile utilizate în realizarea convertizoarelor catalitice auto sunt fabricate în două forme: *particule ceramice (*cunoscute sub numele de suporturi particulare) şi *tip monolit.*

Suporturi particulare. Sunt realizate din particule ceramice poroase, extrudate în diverse forme: pastile, cilindri sau bile, cu diametre mai mici de 5 mm. Cel mai adesea este vorba de bile de alumină cu suprafaţă specifică mare, dopată cu alte componente (BaO, La_2O_3 etc), care ameliorează proprietaţile mecanice şi stabilitatea termică. Principalele caracteristici ale unor particule sferice sunt următoarele:

- *diametru mediu*	: 2,3 - 3,1 mm
- *densitate aparentă*	: 0,45 - 0,70 g/cm^3
- *suprafaţa specifică(BET)*	: 80 - 150 m^2/g
- *volum de pori*	: 0,6 - 1,2 cm^3/g

Progresele înregistrate în elaborarea acestor suporturi privesc reducerea densităţii, creşterea volumului de pori şi a suprafeţei specifice, concomitent cu o uşoară diminuare a granulometriei [20]. Cu ajutorul unor adaosuri s-a

Scanned with OKEN Scanner

ameliorat stabilitatea lor la temperaturi înalte.

Suporturi monolitice. Suporturile monolitice (v. pg.40, fig. 1.24) prezintă o serie de avantaje în raport cu catalizatori tradiţionali, în formă de granule. Este şi motivul pentru care, în prezent, acestea sunt cele mai utilizate suporturi pentru catalizatorii de depoluare. Ele au o structură tip monobloc, compactă, realizată din oxizi metalici sau din metale. Forma este cilindrică, cu secţiune circulară, ovală sau de hipodrom ("race-track") şi sunt străbătute longitudinal de o multitudine de canale paralele, dispuse în formă de fagure de albine. Secţiunea canalelor poate fi circulară, pătrată, triunghiulară, hexagonală etc. Dimensiunile suporturilor monolitice sunt variabile, în funcţie de tipul şi puterea vehiculului. De exemplu, pentru un motor de 100 kW, secţiunea este de cca. 120 cm^2. Pentru o cilindree de 3 - 3,5 l, se utilizează doi monoliţi, dispuşi în serie [36]. Volumul de suport este în general de 0,02 - 0,03 dm^3 pentru un kW de putere motor.

Suporturi monolitice ceramice. **Cordieritul** ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) este materialul sintetic cel mai folosit pentru prepararea suporturilor catalitice ceramice de tip monolit. Aceste materiale sunt disponibile şi relativ ieftine. In fabricarea acestor suporturi se pleacă de la un amestec de argilă (tip caolin), talc, silice şi alumină. Materiile prime, sub formă de pudră ($d < 50$ μm), sunt amestecate cu un liant (metilceluloză sau carboximetilceluloză), lubrifiant (ex. etilenglicol) şi fondanţi (hidroxizi alcalini sau alcalino-pamântoşi). Pasta astfel obţinută este extrudată în forma dorită. Prin încalzire se elimină compuşii volatili, cum sunt lianţii şi lubrifianţii. Materialul este tratat termic la temperaturi de 1300 - 1450°C, când rezultă un produs poros, dar cu suprafaţă specifică redusă.

Acest material se caracterizează printr-o excelentă rezistenţă la şocuri termice şi mecanice. Coeficientul de dilatare este extrem de mic (0,7 x 10^{-6}/°C), ceea ce face ca dimensiunile suportului să rămână practic aceleaşi pe un domeniu larg de temperatură. Acest element este primordial pentru aplicaţiile catalitice auto, unde fluctuaţiile termice sunt foarte mari şi rapide. Punctul de topire este de 1450°C, fapt ce permite acestui material să-şi conserve o elasticitate suficientă pâna la 1300°C, pentru a rezista la deformaţiile permanente, chiar şi în condiţii anormale de funcţionare ale motorului. Alte materiale, cum ar fi mulitul, zirconil-mulitul sau alumina, au puncte de topire mai ridicate, dar coeficienţi de dilatare de 5 - 10 ori mai mari, ceea ce face ca rezistenţa lor la şocurile termice să fie mult mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența mecanică a acestor suporturi este dată de proprietățile fizice și chimice ale materialelor folosite, tratamentele din timpul preparării, precum și de forma lor. Monoliții sunt realizați pentru a rezista la o tensiune axială de peste 210 kg/cm^2. Progresele realizate în fabricarea suporturilor ceramice constau în reducerea pierderilor de sarcină și creșterea rezistenței mecanice [37]. O reducere a porozității intrinsece a materialului îmbunătățește proprietățile mecanice [38]. Diminuarea grosimii pereților canalelor, permite ameliorarea simultană a pierderilor de sarcină și a vitezei de atingere a temperaturii de operare, prin reducerea capacității calorice a suportului. [39,40].

Caracteristicile principale ale monoliților ceramici sunt următoarele [20,41]:

Numărul de celule pe cm^2	: 46-62
Grosimea pereților	: 0,10, 0,15 sau 0,30
Porozitatea (%)	: cca. 30
Suprafața geometrică (m^2/l)	: 2,19 - 2,79
Densitatea materialului (g/cm^3)	: 1,68
Densitatea aparentă (g/cm^3)	: 0,58 sau 0,41
Căldura specifică masică, Cp (cal/g°C)	: 0,20
Căldura specifică volumică (cal/cm^3°C)	: 0,086
Conductivitatea termică radială (cal/cm.sec. °C):	0,005
Coeficientul de expansiune termică (10^{-6}/°C):	0,7
Temperatura limită de utilizare (°C)	: cca. 1100
Mărimea porilor (Å)	: 70 -90
Mărimea macroporilor (Å)	: 7000 - 10 000
Suprafața BET (m^2/g)	: < 1

Monoliți metalici. Monoliții metalici obișnuiți sunt construiți din tablă de oțel inoxidabil (ce conține crom și aluminiu), cu grosime foarte mică (40-50 μm). Această calitate de oțel, cu structură feritică [42] și punct de topire înalt, se caracterizează printr-o rezistență deosebită la coroziunea gazelor de eșapament pâna la temperaturi de 1100°C [43]. Datorită conținutului său în aluminiu (min.4%), tabla se acoperă cu un strat protector de oxid de aluminiu, format prin oxidare la temperaturi înalte. Prin adăugarea de 0,2 - 0,3% de zirconiu, crește rezistența la oxidare și la sinterizare a speciilor active catalitice [44]. Un conținut de cca. 0,3% ytriu,

Scanned with OKEN Scanner

permite ameliorarea durabilității materialului la contactul cu gazele de eșapament calde. Același efect îl are și un amestec de pământuri rare, bogat în ceriu. De asemenea, adaugarea de calciu, favorizează formarea de straturi protectoare de oxizi.

După un tratament termic la 1200°C, tablele sunt ondulate pentru a obține o structură sinusoidală sau trapezoidală. Asamblarea se face prin sudură electrică, prin bombardament electronic, sau prin sudură sub vid la 1200°C, direct pe cămașa exterioară. Se recomandă ca sudura dintre suport și cămașa exterioară să se facă doar în amonte, pentru a evita deformarea în timpul funcționării [45]. Un astfel de ansamblu poate fi plasat direct la ieșirea din colectorul de eșapament, cu efect favorabil în reducerea timpului de amorsare. Un suport metalic oferă o secțiune de trecere a gazelor mai mare față de suporturile ceramice (72% față de 57%) [46], ceea ce reduce pierderile de sarcină. De exemplu, la un motor de 160 kW, se pot câștiga 4 kW [47].

Caracteristicile medii ale unui monolit metalic sunt [20,41,44,48]:

Compoziție: 15-20 % Cr, 4-5 % Al, 0-2 % Si, 0,1-0,3 % Y, Fe (până la 100 %).

Numărul de celule pe cm²	: 62 sau 93
Grosimea pereților (mm)	: 0,05
Suprafața geometrică (m²/l)	: 3,2
Densitatea materialului (g/cm³)	: 7,2
Densitatea aparentă (g/cm³)	: 1,25
Căldura specifică masică, Cp (cal/g °C)	: 0,11
Căldura specifică volumică (cal/cm³. °C)	: 0,05-0,08
Conductivitatea termică radială (cal/cm.sec. °C)	: 0,03
Coeficient de dilatare termică (10⁻⁶/°C)	: 12
Temperatura limită de utilizare (°C)	: cca. 1100

Aceste suporturi sunt mai scumpe, dar mai rezistente decât cele ceramice. Alte *avantaje* față de supoturile ceramice rezidă din:

- volumul mai mic (cu efect favorabil în pierderile de sarcină),
- supleţea în alegerea densității canalelor,
- conductivitatea termică mai bună (ceea ce permite evitarea supraîncălzirilor locale),

Scanned with OKEN Scanner

- capacitatea calorică mai mică (reduce timpul de atingere a temperaturii de operare la pornire).

Suporturile metalice au însă și câteva *dezavantaje*, față de cele ceramice:

- comportare inferioară la temperaturi ridicate,
- risc mai mare de desprindere a stratului catalitic,
- rezistență inferioară la coroziune și oxidare la temperaturi înalte [41, 44, 49, 50].

- ***Prepararea catalizatorilor suportați***

Depunerea stratului de oxizi pe suport. Suprafaţa oferită de suport, ceramic sau metalic, de cca 0,2 m^2/g, este mult prea mică pentru a asigura o bună dispersie a speciilor catalitice active (metalele prețioase). De aceea este necesar să se aplice pe pereții canalelor un strat de alumină, a cărei suprafață (BET) este de 100-200 m^2/g. Alumina este depusă în strat foarte subțire (20-50 μm), ceea ce permite multiplicarea cu cca. 100 a suprafeței dezvoltate de suport [51]. Acest strat, cunoscut curent sub numele "wash-coat", reprezintă 5-20 % din masa suportului. Calitatea aderenței stratului la pereții canalelor din monolit are o foarte mare importanţă pentru menținerea în timp a eficacității cataltice, deoarece există riscul fisurării și detașării speciilor active. Acest risc este mai mare atunci când coeficienții de dilatare ai suportului şi wash-coat-ului sunt foarte diferiți [52]. Un modul de elasticitate redus a stratului, este recomandat, deoarece se evită formarea de microfisuri [53].

Depunerea stratului de alumină pe suport comportă trei etape:

(a) - prepararea unui precursor lichid,
(b) - imersarea suportului în acest preparat,
(c) - uscarea și coacerea ansamblului.

Precursorii lichizi sunt, fie soluții de clorhidrat de aluminiu, $Al_2(OH)_5Cl$, fie hidrosol de aluminiu, fie suspensii de γ-alumină, obținute prin măcinarea aluminei până la o talie comparabilă cu cea a porilor monolitului (< 5 μm). Aderarea suspensiei este adesea facilitată de unele adaosuri (silicat de sodiu, proteine, rășini sintetice etc) adăugate la suspensie sau depuse în prealabil pe suport. Un efect similar are și introducerea de azotat de aluminiu, care prin încălzire la 500°C se decompune.

Scanned with OKEN Scanner

Intr-un paragraf anterior s-a subliniat rolul foarte important pe care îl are oxidul de ceriu, adăugat în proporție de până la 20 % la alumină. Pe scurt, CeO_2 este un foarte bun tampon redox, limitează sinterizarea aluminei, îmbunătățește procesul dispersie metalului pe suport și determină chiar o creștere a conversiei CO și NO_x. Efecte favorabile au și oxizii de bariu și lantan.

Precursorul este depus pe suport, prin înmuiere (în cazul soluțiilor) și prin injecție în canalele monolitului (în cazul suspensiilor). Pentru degajarea canalelor, excesul de suspensie este imediat eliminat prin suflare cu aer sau prin centrifugare. Precursorul este apoi uscat la 100-150°C, cu aer cald, suflat prin canale, pentru a evita migrarea acestei faze. In cazul precursorilor de tip hidrosoli, adăugarea de hexametilentetramină permite frânarea tasării la uscare a micelelor coloidale, ce ar reduce suprafața specifică a catalizatorului [52]. In cazul monoliților cu pereți subțiri, capacitatea de reținere a soluției este redusă și ca urmare grosimea stratului depus va fi prea mică. In aceste condiții se recomandă o pulverizare suplimentară de suspensie, după o primă uscare [54].

Depunerea stratului este mai dificil de realizat în cazul monoliților metalici, a căror suprafețe sunt netede. Este indispensabilă eliminarea tuturor urmelor de grăsime și se recomandă oxidarea suprafeței metalice.

Incorporarea catalizatorilor. După aplicarea stratului de oxizi (γ-Al_2O_3, CeO_2, BaO, La_2O_3), monolitul este impregnat, prin înmuiere sau prin injecție, cu o soluție ce conține săruri ale metalelor prețioase. Se folosesc soluții apoase de H_2PtCl_6, $PdCl_2$, $Rh(NO_3)_3$, $RhCl_3$ sau soluții în acetonă de $[(n\text{-butil})_4N]_2Rh_2(CO)_2Br_8$ sau $H_2PtCl_6.6H_2O$. Pentru a evita migrarea speciilor catalitice spre extremitățile canalelor, este necesară fixarea componentelor active înainte de ridicarea temperaturii [52]. Aciditatea mediului de impregnare are un efect important asupra profunzimii de penetrare a catalizatorului în suport [21]. Această profunzime trebuie să rămână suficient de mică, pentru a asigura un contact bun cu reactanții gazoși, dar nu prea mică, pentru a evita antrenarea prin abraziune și contactul ușor cu otrăvuri ca Pb și P.

Reducerea sărurilor de platină și paladiu la starea metalică se realizează prin trecerea unui curent de hidrogen la 75°C. O altă tehnică constă în trecerea unui curent de H_2S pentru a fixa metalele pe suprafață sub formă de precipitat coloidal de sulfuri, care vor fi apoi descompuse termic. In

Scanned with OKEN Scanner

acest fel se evită aglomerarea cristalitelor de metale prețioase [21]. Unele adaosuri, cum ar fi de exemplu nichelul, se introduc sub formă de azotați în soluție apoasă, operație urmată de calcinare și reducere la metal.

In prepararea catalizatorilor de tip monolit metalic, apar o serie de probleme, legate în principal de aderența scăzută a wash-coat la suprafața metalică. Conținutul în aluminiu, ytriu și ceriu a oțelului, determină însă o creștere considerabilă a aderenței acestui "wash-coat" la pereții suportului. O tehnică particulară folosită în acest caz, presupune o inversare a ordinii operațiilor de fabricare. Astfe, inițial se depune uniform stratul de alumină și metale prețioase, pe tabla plată. Urmează ondularea și așezarea foilor de tablă în formă de fagure de albine. Lipirea și sudura nu pot fi aplicate în acest caz și de aceea asamblarea se realizează prin ace sau nituri [55].

- ***Plasarea catalizatorului în linia de eșapament***

Suportul impregnat cu catalizatori este introdus într-un înveliș metalic care permite fixarea sa în linia de eșapament, evitând în același timp deteriorările. Acest înveliș, confecționat din oțel inoxidabil refractar (Ni-Cr), este realizat prin ambutisarea a două semi-cochilii, respectând forma suportului. La cele două capete dispozitivul este prevăzut cu tronsoane conice (fig. 2.27).

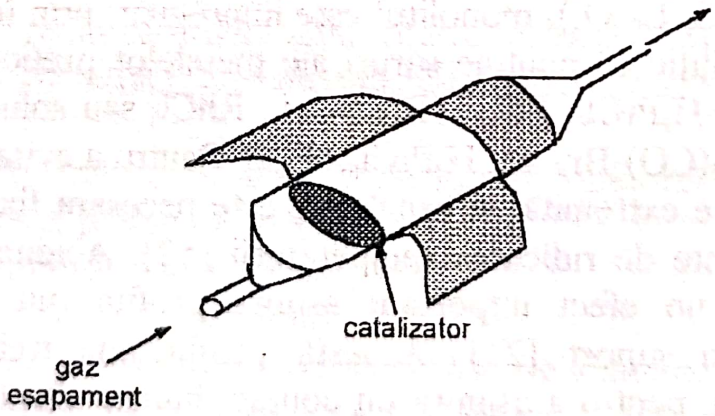


Fig. 2.28. Convertizor catalitic cu suport monolitic

Poziția converizorului catalitic în linia de eșapament este rezultatul unui compromis între timpul de amorsare al catalizatorului (care trebuie să fie cât mai scurt cu putință, după un demaraj la rece, ceea ce impune o plasare

cât mai aproape de motor) și protecția față de temperaturi extrem de mari (800-900°C), care pot distruge materialul catalitic. Pentru a accelera încălzirea, tuburile de legătură sunt de regulă cu pereți dubli. Invelișul suportului este de asemenea cu pereți dubli, fiind prevăzut cu izolație acustică și termică interioară [36]. In figura 2.28 este prezentat schematic modul de amplasare a convertizorului catalitic la un automobil.

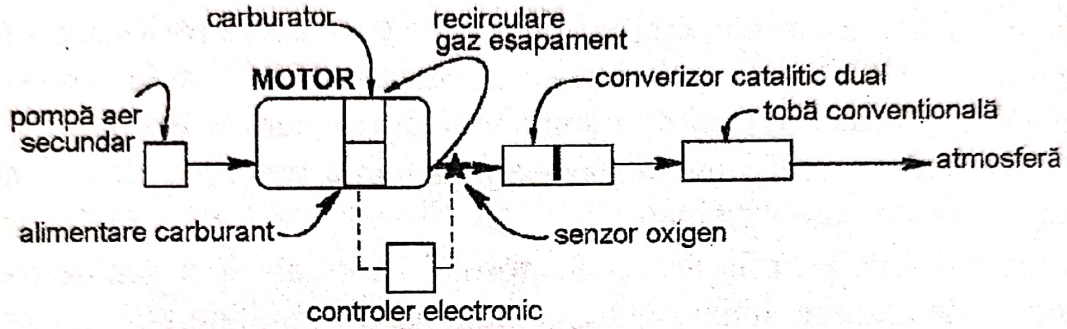


Fig. 2.28. Plasarea convertizorului catalitic pe linia de eșapament.

Monoliții metalici sunt fixați direct pe cămașa exterioară. In cazul celor ceramici, între suport și învelișul exterior se plasează o saltea din material moale, a cărui rol este multiplu: imobilizează monolitul, evită deteriorarea prin vibrații, menține etanșeitatea în jurul suportului. La început, această saltea era confecționată din țesătură metalică. In prezent este pe bază de fibre ceramice termorezistente, din silicat de aluminiu, conținând 45-60% (gr) granule de mică [36]. Acest material se caracterizează printr-un coeficient înalt de gonflare și printr-o rezistență deosebită la temperaturi înalte [56].

In cazul convertizoarelor catalitice cu suport granular, particulele sunt plasate în interiorul carcasei metalice între două table perforate, gazul fiind obligat să traverseze descendent stratul catalitic. Volumul total al bilelor este în general egal cu cilindreea motorului.

Pentru a asigura un grad de conversie optim și o îmbătrânire uniformă a materialului catalitic, oricare ar fi tipul de suport, o grijă deosebită trebuie acordată curgerii fluxului gazos prin convertizor. Aceasta depinde de tipul de convertizor, de forma acestuia, de modul de realizare și chiar de maniera în care se realizează fixarea sa pe linia de eșapament. Probleme deosebite pot apare după o perioadă de funcționare, când se acumulează impurități capabile de a modifica rezistențele la curgerea gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

◆ *Amorsarea catalizatorilor*

La temperatură ambiantă, un catalizator auto este complet lipsit de acțiune față de poluanții conținuți în gazele de eșapament. El trebuie să atingă o temperatură minimă de 200-300°C pentru a începe activarea reacțiilor de conversie. In această perioadă de amorsare a catalizatorului, gazele emise de motor sunt trimise în atmosferă, fără a fi tratate. Testele efectuate au arătat că temperatura de 300°C (la care se realizează un grad de converise de 90 %), este atinsă după un parcurs de 1-3 km în mediu urban, distanța fiind corelată cu tipul de automobil și temperatura exterioară [57].

Timpul necesar unui convertizor catalitic pentru a deveni eficace depinde de următoarele elemente:

- caracteristicile proprii ale catalizatorului : formula și starea de moment (starea de oxidare, îmbătrânire, contaminarea suprafeței);
- compoziția gazului de eșapament;
- aportul caloric al gazelor de eșapament, care este funcție de reglarea motorului, transferul termic prin pereții liniei de eșapament, distanța dintre colectorul de eșapament și convertizor și de caracteristicile proprii ale dispozitivului catalitic (geometrie, capacitate calorică, izolare termică, conductivitate termică etc).

Influența catalizatorului. Intr-un sistem catalitic multimetalic, cu acțiune triplă, cuplul Pt-Rh se amorsează la o temperatură mai joasă decât sistemele Pt-Pd, Pd-Rh sau Pt-Pd-Rh [58]. Temperatura de amorsare scade prin creșterea gradului de dispersie și al concentrației metalelor prețioase.

Efectul aditivilor din suport. Aditivii au ca efect principal frânarea fenomenului de sinterizare a metalelor și încetinirea procesului de îmbătrânire a catalizatorului. S-a costatat însă că ei contribuie și la reducerea temperaturii de amorsare, înțelegând prin aceasta, temperatura la care se atinge un grad de conversie de 50%. De exemplu, pentru CeO_2, care este cel mai important aditiv, se înregistrează o scădere liniară a temperaturii de amorsare cu conținutul de oxid [58], efectul fiind mai evident atunci când dimensiunile particulelor de CeO_2 sunt mai mici. O comportare asemănătoare au și alți oxizi folosiți ca aditivi: Fe_2O_3, La_2O_3.

Efectul compoziției fazei gazoase. In momentul pornirii motorului, faza gazoasă inițială care circulă peste catalizator conține cantități variabile de noxe (CO, NO, HC), în funcție de anumite condiții, cum ar fi utilizarea

Scanned with OKEN Scanner

starterului, temperatura ambiantă, presiune etc. Un gaz bogat în oxigen și sărac în CO determină o scădere a temperaturii de amorsare. Un efect asemănător au hidrocarburile olefinice din eșapament, în timp ce hidrocarburile aromatice măresc timpul de amorsare [59].

Rolul stării suprafeței catalizatorului. In practică, comportamentul catalizatorului la demaraj depinde de istoria sa. Astfel, temperatura de amorsare este mai ridicată pentru un catalizator ce a fost expus unor tratamente termice în condiții oxidative, în timp ce aceasta este mai coborâtă dacă tratamentele au fost făcute în atmosferă reducătoare [58]. Depozitele de metale și metaloide (Pb, P, S, Zn, etc) generează o creștere progresivă a temperaturii de amorsare, care poate astfel trece de la 330°C (după 1000 km) la 370°C (după 20 000 km) în regim sever de mers.

Influența naturii și poziției suportului. Pentru a atinge cât mai rapid temperatura de amorsare, convertizorul catalitic trebuie să fie plasat foarte aproape de colectorul de eșapament, să aibă o capacitate calorică redusă și un coeficient de transfer termic ridicat. Realizarea acestor condiții poate antrena însă riscul unor supraîncălziri la o sarcină maximă de lucru a motorului. Un compromis ar consta în descompunerea sistemului catalitic în două elemente: un miniconvertizor, cu capacitate termică scăzută, plasat cât mai aproape de colectorul de eșapament (pentru a se încălzi foarte rapid) având ca rol reducerea CO și HC la pornire, și convertizorul principal, situat mai în aval. In cazul monoliților metalici, convertizorul de demaraj poate fi așezat foarte aproape de motor, datorită rezistenței sale la supraîncalzire. Soluțiile mixte plasează un minimonolit metalic direct pe colector și un monolit ceramic în aval [50].

De asemenea, a fost propusă metoda încălzirii catalizatorului cu ajutorul bateriei, pentru a ajunge la temperatura de funcționare înainte de pornirea motorului. O putere de 5,5 kW, aplicată timp de 15 s aduce catalizatorul la 300-350°C. Materiale speciale de construcție a suportului, cum ar fi carbura de siliciu (material refractar, cu rezistivitate electrică convenabilă) pot fi încalzite chiar cu 1 kW, în mai puțin de un minut [60].

Modificările constructive aduse elementelor ce compun un convertizor catalitic pot schimba în sens favorabil parametrii de amorsare. Astfel, în cazul monoliților ceramici, prin reducerea grosimii pereților se realizează o scădere a capacității calorice și implicit a reducerii timpului de amorsare. Izolarea termică externă a convertizorului contribuie la creșterea eficacității

Scanned with OKEN Scanner

sale și la reducerea timpului de amorsare. Un efect similar îl are salteaua din fibre ceramice așezată între suport și învelișul metalic. Izolații termice ale traseelor pe linia de eșapament sunt de asemenea indicate. Divizarea catalizatorului în două elemente, plasate în serie, reduce timpul de încălzire pentru primul, și realizează o curgere mai uniformă a gazelor peste catalizator.

O altă tehnică pentru reducerea timpilor de amorsare constă în introducerea de aer în aval față de supapele de eșapament, în timpul perioadei de punere în funcțiune a starterului (șocul) [61]. In acest mod are loc combustia în colectorul de eșapament a amestecului bogat, ceea ce permite încălzirea rapidă a catalizatorului. Pompa de aer este acționată de către motor și este automat decuplată la sfârșitul perioadei de încalzire.

- ***Dezactivarea și uzura catalizatorilor***

Sub aspect economic, viața activă a unui catalizator utilizat în depoluare trebuie să fie cât mai lungă. Această perioadă poate fi însă considerabil redusă ca urmare a proceselor de dezactivare ce au loc în timpul funcționării. In afara unei exploatări defectuase a convertizorului (deconectarea de la sonda de oxigen, defecte de aprindere, consum excesiv de ulei etc), mai mulți factori sunt la originea pierderii în timp a performanțelor catalizatorilor. Acești factori acționează prin următoarele mecanismele de dezactivare:

a. mecanisme chimice:

- otrăvire -adsorbția sau reacția ireversibilă pe/sau cu suprafața catalizatorului a unor substanțe cum ar fi compușii cu sulf, arsen, metale grele, acizi etc.
- inhibare -adsorbția competitivă și reversibilă a precursorilor de otrăvuri.
- restructurarea suprafețelor catalitice, indusă de acțiunea otrăvurilor.
- blocarea chimică sau fizică a structurii poroase a suportului.

b. mecanisme termice:

- sinterizarea metalelor nobile sau a oxizilor,
- formarea de aliaje,
- interacțiuni între componentele depuse pe suport,
- interacțiuni ale speciilor active cu suportul,

Scanned with OKEN Scanner

- volatilizarea metalelor,
- oxidări ale metalelor.

c. fenomene mecanice:

- şocuri termice,
- uzură prin frecare (vibraţii, pulberi abrazive),
- zdrobire (presiune externă asupra convertizorului).

d. dezactivare prin cocsare

- depuneri de carbon (funingine) pe suprafaţa catalizatorului.

Pentru un motor reglat corect şi o montare corespunzătoare a convertizorului catalitic, dezactivarea prin cocsare şi deteriorările mecanice sunt puţin importante. Prin urmare, responsabile de dezactivarea catalizatorilor de depoluare auto sunt fenomenele chimice şi termice, care vor fi analizate în continuare.

Otravirea catalizatorilor. Otrăvirea este fenomenul de dezactivare al catalizatorilor cel mai greu de evitat, deoarece este cauzată de prezenţa în carburant, în proporţii mici (şi deci greu de separat) a unor specii, cum ar fi compuşii cu sulf, plumb, arsen, siliciu sau halogeni. Aceste componente, împreună cu elementele conţinute în lubrifiant (P,Ca,Zn,B etc), ajung în convertizorul catalitic unde pot acţiona în două moduri: reacţii sau adsorbţii ireversibile cu speciile catalitice (*otrăvire selectivă)* sau simplă depunere pe suprafaţa catalizatorului, blocând accesul reactanţilor la centrele active sau în pori (*otrăvire neselectivă)*. Fiecare element se caracterizează prin capacitate şi mecanism proprii de otrăvire.

Otrăvirea cu plumb. Utilizarea aditivilor antidetonanţi cu plumb constituie cauza principală a dezactivării catalizatorilor cu acest element. După combustia carburantului, plumbul se găseşte majoritar sub formă de oxid (PbO). Acesta poate participa la o serie de reacţii cu alte specii prezente în amestec, conducând astfel la formarea unei game extrem de largi de compuşi cu plumb, ce vor ajunge în convertizorul catalitic.

Formarea acestor combinaţii este condiţionată de temperatură, aşa cum se poate observa din figura 2.29. La contactul cu catalizatorul, în funcţie de temperatură, plumbul este fie sub formă de vapori (PbO, $PbCl_2$, $PbBr_2$), fie sub formă de particule solide fine (PbO, $PbSO_4$, $Pb(PO_4)_2$), sau chiar sub forma unor particule grosiere, detaşate de pe pereţii liniei de eşapament. Vaporii penetrează profund în porii catalizatorilor, în tip ce particulele rămân pe suprafaţa suportului.

Scanned with OKEN Scanner

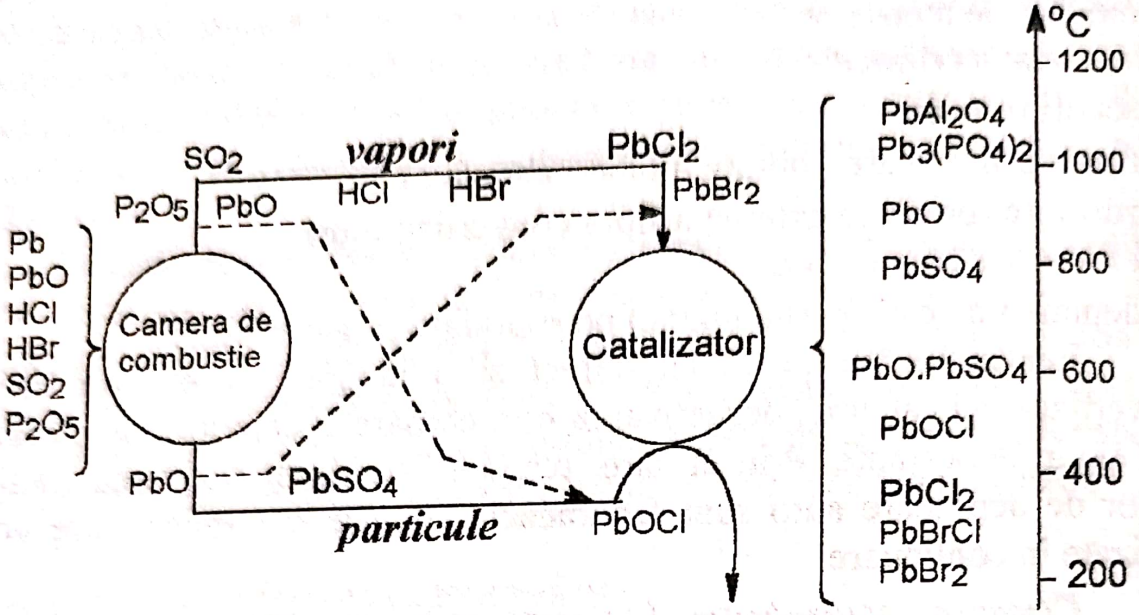


Fig. 2.29. Formarea, transportul și fixarea poluanților cu plumb pe catalizatorii auto.

Efectul compușilor cu plumb asupra catalizatorului se manifestă prin diferite procese, cum ar fi:

- combinarea plumbului cu elementele active (metale prețioase), cu formare de aliaje, a căror activitate este cu atât mai redusă, cu cât conținutul în plumb este mai mare;
- accelerarea sinterizării metalelor prețioase;
- blocarea porilor și fragilizarea suportului, ca urmare a depozitelor de plumb acumulate pe suprafața catalizatorului.

Măsurătorile efectuate au arătat că plumbul se depune preferențial pe suport și mai puțin pe cristalitele metalice [62]. Dintre reacțiile care contribuie la formarea depozitelor, mai importante sunt cele care conduc la sulfați sau oxisulfați:

$$PbCl_2 + SO_3 + H_2O \longrightarrow PbSO_4 + 2\,HCl$$

$$PbO + SO_3 \longrightarrow PbSO_4$$

$$nPbO + PbSO_4 \longrightarrow nPbO.PbSO_4$$

Aceste reacții sunt puternic favorizate de catalizatorii care activează reacția de formare a trioxidului de sulf:

$$SO_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow SO_3$$

Alte reacții ce contribuie la fixarea plumbului pe catalizator sunt:

Scanned with OKEN Scanner

$$nPbO + PbCl_2 \longrightarrow nPbO.PbCl_2$$

$$3PbO + P_2O_5 \longrightarrow Pb_3(PO_4)_2$$

La temperaturi foarte înalte, PbO poate interacţiona cu suportul:

$$PbO + Al_2O_3 \longrightarrow PbAl_2O_4$$

în prezenţa halogenilor şi la temperaturi înalte, are loc desorbţia depozitelor de compuşi cu plumb. Desorbţia termică are loc în doi timpi: spre 400-500°C, majoritatea conţinutului în plumb este eliminat, rămânând pe suprafaţă doar un strat monomolecular, care nu pleacă decât la 1150°C [62,63]. Pentru platină, acţiunea nefastă a plumbului se manifestă în special până la 500°C. In cazul paladiului, efectul otrăvitor al plumbului este mai pronunţat, în special la temperaturi joase.

Catalizatorii otrăviţi pot fi regeneraţi. Astfel, prin încalzire la 500°C, în atmosferă lipsită de plumb, suprafaţa cristalitelor metalice se curăţă, dar pentru a debloca porii obturaţi cu sulfat de plumb trebuie atinsă o temperatură minimă de 900°C. O altă metodă de regenerare constă în spălarea catalizatorului cu acid acetic, ceea ce presupune însă demontarea sistemului.

Otrăvirea cu fosfor. Contaminarea cu fosfor provine fie de la impurităţile conţinute în carburant, fie de la aditivii din lubrifiant (ex. dialchiltiofosfaţi de zinc, tricrezil-fosfat). Conţinutul carburanţilor în acest element este redus (cca.0,02 mg/l), comparativ cu cel din lubrifianti (cca.1,2 g/l), ceea ce face ca peste 90% din fosforul ajuns pe catalizator să provină din ulei. S-a estimat că dupa 80000 km, un catalizator cu acţiune triplă a fost expus la 13g de fosfor [64,65]. Fosforul contribuie la îmbătrânirea catalizatorului, reducând în special gradul de conversie al CO şi mai puţin cel al NO. S-a găsit o relaţie foarte strânsă între scăderea performanţelor catalitice şi conţinutul în fosfor al lubrifiantului [66]. Forma chimică sub care fosforul este reţinut pe catalizator este încă puţin cunoscută, dar prin măsurătorile efectuate au fost identificate substanţe ca fosfat de aluminiu, fosfat de zinc şi fosfaţi ai metalelor alcalino-pământoase [67]. Depozitele de oxid de fosfor şi fosfaţi micşti de calciu şi zinc pot obtura progresiv accesul în porii catalizatorului [68].

Otrăvirea cu sulf. Conţinutul de compuşi organici cu sulf dintr-o benzină obişnuită este de 200-500 ppm (0,02-0,05%), dar acesta poate ajunge până la 1 200 ppm. In timpul combustiei aceşti compuşi sunt convertiţi în SO_2 şi SO_3. Primul se adsoarbe pe metalele preţioase la temperaturi de

până la 300°C și inhibă conversia catalitică a CO, NO_x și HC. Se consideră că SO_2 disociază pe suprafața metalelor prețioase, în oxigen și sulf, care rămâne puternic legat de metal [69].

La temperaturi înalte, SO_2 este convertit la SO_3, care poate reacționa cu Al_2O_3, formând $Al_2(SO_4)_3$. Acesta din urmă este un material cu volum mare și densitate mică, care diminuează suprafața specifică a aluminei și implicit activitatea catalitică. Mai mult, SO_3 poate reacționa cu Ce și cu alte pământuri rare conținute în suportul catalitic [69]. In figura 2.30 se poate observa efectul pe care conținutul în sulf al benzinei îl are asupra performanțelor unui catalizator cu acțiune triplă.

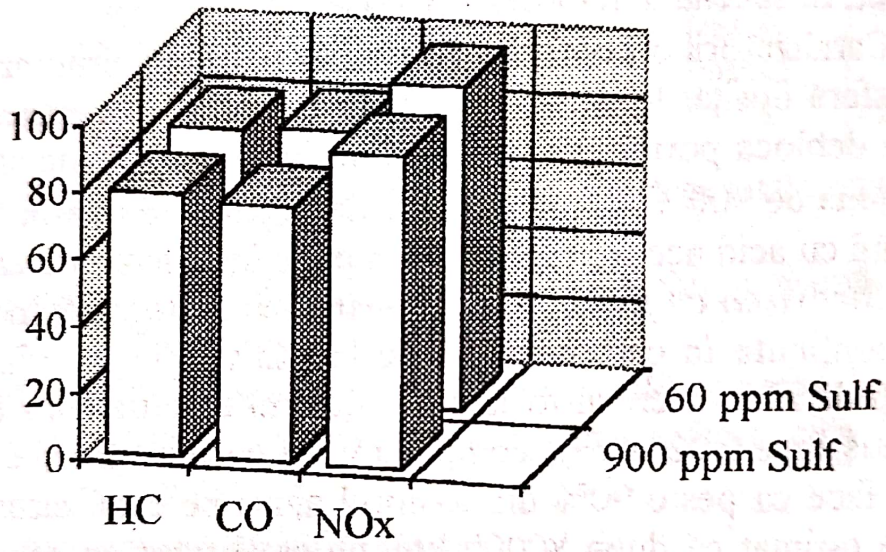


Fig. 2.30. Efectul conținutului de sulf din benzina asupra performanțelor catalizatorilor cu acțiune triplă.

Metalele tranzitionale, care formează foarte ușor sulfați, sunt mult mai vulnerabile la acțiunea sulfului decât metalele prețioase.

Dezactivarea termica. Expunerea unui catalizator la un regim termic sever (T > 500°C), conduce la o dezactivare importantă a acestuia. Această dezactivare termică este rezultatul unor fenomene diverse, care sunt în relație directă cu valoarea temperaturii atinse și cu compoziția gazelor (ex. amestec oxidant sau reducător) (tabelul 2.11). In procesele care au loc sunt implicate atât speciile active (metalele prețioase) cât și suportul (oxizii de aluminiu, ceriu,etc).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.11. Procesele de dezactivare termică a catalizatorilor

Temperatura, °C	Fenomenul
600	Reacţia Ni - Al_2O_3
700	Reducerea aliajelor Pt-Pd, Pt-Rh
	Sinterizarea Pt
	Reacţia Rh - Al_2O_3
850	Sinterizarea γ-Al_2O_3
900	Oxidarea aliajului Pt - Pd
950	γ-$Al_2O_3 \longrightarrow \alpha$-$Al_2O_3$
1 050	Oxidarea aliajului Pt - Rh
1200	Pierderea wash-coat
1300	Cordierit $\longrightarrow$ Mulit

Factorul de degradare cel mai important îl reprezintă oxidarea metalelor, cu formarea oxizilor corespunzatori: Rh_2O_3 şi PdO. Oxidul de rodiu format se încorporează în structura reţelei cristaline a aluminei [17], determinând o creştere pe suprafaţă a raportului masic Pt/Rh de la 5,5 la 12 [70]. Alte efecte, cu implicaţii negative pronunţate asupra activitaţii catalitice sunt sinterizarea şi alierea metalelor preţioase, precum şi interacţiunea lor cu ceriu [71].

Un alt fenomen ce contribuie la dezactivarea în timp a catalizatorilor îl reprezintă sinterizarea, care antrenează o pierdere importantă de suprafaţă activă; s-a constatat la un catalizator îmbătrânit o reducere a suprafeţei BET de la 22,3 la 14,6 m^2/g [70]. Exploatarea unui catalizator în condiţii foarte dure (temperaturi de 900-1000°C, întreruperi de aprinderi sau de carburant, consum de ulei) determină o uzură rapidă, ca urmare a unor procese complexe ce au loc: o reducere pronunţată a suprafeţei specifice, sinterizarea puternică a metalelor preţioase şi a suportului, transformarea fazelor (ex. γ si δ- alumina trec în θ - alumină). Aceste modificări antrenează o creştere exponenţială a temperaturii de amorsare şi, după o scurtă perioadă de stabilitate, urmează o reducere accentuată a gradului de conversie a noxelor. Condiţiile de rulaj specifice ţărilor cu climă rece, necesită utilizarea prelungită a starterului, fapt ce determină o deteriorare mai rapidă a catalizatorilor.

Efectele temperaturii asupra catalizatorului sunt amplificate de prezenţa componentelor cu acţiune reducătoare sau oxidantă din gazele de eşapament. Acestea accelerează formarea de aliaje între metalele preţioase active. Una dintre tehnicile aplicate în scopul creşterii rezistenţei la aceste

Scanned with OKEN Scanner

fenomene constă în introducerea de oxid de ceriu sau de zirconiu în wash-coat.

Un alt proces generat de temperaturile înalte constă în desprinderea de pe suportul ceramic a amestecului de oxizi. El este provocat de transformarea γ-aluminei în α-alumină, ce reprezintă în fapt o schimbare din forma cubică în forma octaedrică, cu o reducere de volum și o creștere a densității. Consecința acestor modificări constă în slăbirea punctelor de prindere cu suportul [72]. Si în acest caz, ceriul - precum și alte lantanide - au un efect favorabil, inhibând fenomenul de schimbare a fazelor.

Efectul vaporilor de apa asupra catalizatorilor cu actiune tripla. Gazele generate în procesele de combustie auto conțin 10-12% vapori de apă (abur). Deși considerat inert, aburul poate avea unele efecte asupra comportării catalizatorilor utilizați în depoluare. In primul rând, apa participă la conversia monoxidului de carbon și a hidrocarburilor, ca agent de oxidare:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$
$$HC + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Detalii privind desfășurarea acestor reactii (catalizatori, condiții, mecanisme de reacție etc) au fost pe larg prezentate într-un capitol anterior. Pe scurt, se poate spune că:

- reacțiile de oxidare cu vapori de apă sunt mai lente decât cele cu oxigen;
- oxidul de ceriu joacă un rol esențial în promotarea acestor reacții,
- platina este activă în oxidarea CO, în timp ce rhodiu catalizează reacția de oxidare a hidrocarburilor. Activitatea paladiului este intermediară între Pt și Rh, pentru ambele reacții.

In al doilea rând, este vorba despre rolul aburului în accelerarea dezactivării catalizatorilor. S-a constatat că vaporii de apă favorizează fenomenele de sinterizare a suportului și a metalelor nobile. Un alt mod de dezactivare constă în formarea speciilor ionice, de tip Rh^{n+}, care interacționează foarte puternic cu matricea de alumină.

Investigațiile efectuate privind efectul aburului asupra unor oxizi utilizați curent ca materiale pentru suport au dovedit faptul că acesta accelerează puternic sinterizarea TiO_2, γ-Al_2O_3 sau ZrO și mai puțin pe cea a CeO_2 [73-77]. Fenomenul este mai pronunțat în prezență de oxigen și acizi halogenați. Sinterizarea suportului poate fi însă parțial inhibată de prezența, în proporție mică, a unor aditivi, cum ar fi Ba, La, Th, Ca .

Scanned with OKEN Scanner

Metalele nobile suferă procese de sinterizare prin expunere la temperaturi înalte. Procesele sunt şi în acest caz accelerate de prezenţa aburului. Studiile privind comportarea platinei [78], rhodiului [79] sau a paladiului [80] depuse pe alumină au evidenţiat acest lucru. In toate cazurile s-a observat că, în urma unor tratamete cu gaze umede, la temperaturi înalte, gradul de dispersie al metalelor scade considerabil. Mai mult, în cazul catalizatorilor cu Rh, se constată o migrare a metalului spre suport, urmare a unor interacţiuni foarte puternice ce au loc între specii de tip Rh^{n+} şi alumină [79]. Trebuie subliniat faptul că efectul dezactivant al aburului asupra metalelor este important în condiţiile unui mediu reducător sau oxidant şi este minim atunci când amestecul reactant este strict stoichiometric.

- ***Efecte secundare generate de convertizoarele catalitice***

In procesul de tratare catalitică a gazelor de eşapament au loc foarte multe reacţii chimice, în care sunt implicate atât speciile poluante, cât şi multe alte componente. Este important de ştiut dacă nu există riscul ca un convertizor catalitic să genereze noi poluanţi, care în mod normal nu sunt emişi de un motor fără catalizator. Studiile efectuate au arătat că o serie de noxe, cum ar fi: aldehidele, amoniacul , acidul cianhidric, SO_3, sulfaţii etc, sunt generate în urma tratamentului catalitic postcombustie. Ponderea acestora în gazele de eşapament emise în atmosferă este decisiv determinată de tipul de catalizator şi de condiţiile de exploatare ale motorului şi convertizorului.

Pentru carburanţii cu un important conţinut în alcooli (metanol, etanol) există riscul ca o parte din aceştia să rămână netransformaţi şi să ajungă pe catalizator. Aici, ei pot fi oxidaţi complet sau parţial la aldehide. Ponderea acestei ultime reacţii este direct condiţionată de modul de operare a catalizatorului. De exemplu, în cazul catalizatorului cu acţiune triplă, punctul de reglaj trebuie deplasat uşor spre un amestec carburant bogat în oxigen.

Compuşii organici cu sulf conţinuţi în carburant sunt convertiţi în principal la SO_2, fie în motor, fie în convertizorul catalitic. In condiţiile unui exces de aer, SO_2 poate fi oxidat pe catalizator la SO_3, însă această reacţie este favorizată doar de catalizatorii de oxidare şi foarte puţin de catalizatorii

cu acţiune triplă. Trioxidul de sulf este responsabil de formarea sulfaţilor, în urma reacţiei sale cu oxizii de aluminiu sau de ceriu din wash-coat. In mediu puternic reducător, SO_2 stocat pe suprafaţa catalizatorului poate fi convertit la H_2S şi COS [81]. Platina este elementul cu activitate maximă în aceste transformări. Cantităţile de H_2S şi COS formate, şi deci emise în atmosferă, sunt foarte mici, adesea dificil de măsurat.

Trecerea unui amestec de NO, CO şi H_2 peste un catalizator conţinând metale nobile, la temperaturi de 400-800°C, poate da naştere la acid cianhidric [82], dar cantităţile generate sunt foarte mici. Astfel un catalizator de oxidare, la 700°C nu produce mai mult de 1,5 ppm (3 mg/km), chiar în condiţii anormal de bogate în carburant. In cazul unui catalizator cu acţiune triplă, HCN nu a fost decelat pentru amestecuri stoichiomatrice sau foarte sărace, dar el apare în amestec bogat. Rodiul poate favoriza această reacţie, dar numai în condiţii complet anormale de operare.

Un amestec cu proprietăţi foarte reducătoare poate favoriza reacţia de formare a amoniacului în prezenţa rhodiului:

$$2\,NO + 5\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Reacţia este practic inexistentă pentru un amestec sărac, atunci când concentraţia hidrogenului este neglijabilă. Rapiditatea în răspuns a sistemelor de control a compoziţiei amestecului carburant este un factor esenţial în evitarea emisiilor de amoniac.

La ieşirea din motor, un ameste de gaze arse nu conţine N_2O decât cel mult un procent din total oxizi de azot. După trecerea peste un catalizator cu acţiune triplă, pe bază de Pt-Rh, în domeniul de temperatură 360-460°C, conţinutul în N_2O creşte considerabil. S-a constatat că în perioada de funcţionare la rece, etapa de amorsare, cantitatea de protoxid de azot emisă este cu mult mai importantă decât în regim normal de funcţionare a motorului.

♦ *Tendinţe*

Utilizarea convertizoarelor catalitice constituie în prezent metoda cea mai viabilă de reducere a poluării atmosferice generate de autovehicule. Se estimează că un catalizator cu acţiune triplă (TWC) este capabil să convertească cca. 96 % din HC şi CO şi 76 % din NO_x emise de un motor cu aprindere comandată (Otto). Aceste performanţe se obţin doar pentru un

Scanned with OKEN Scanner

amestec de combustie aer/carburant stoichiometric și o temperatură pe stratul catalitic de 400-600°C. Dacă se consideră și natura speciilor active ale unui astfel de catalizator (metale prețioase), precum și sesibilitatea acestora la acțiunea unor otrăvuri conținute în carburant, se poate face un bilanț al *dezavantajelor* acestui mod de protecție contra poluării:

- în perioada imediat următoare pornirii la rece (cca. două minute), convertizorul catalitic este practic inactiv;
- orice abatere de la regimul stric stoichiometric de operare al motorului antrenează o reducere considerabilă a eficienței catalizatorului, concomitent cu dezactivarea sa;
- utilizarea metalelor prețioase (Pt, Pd, Rh) face ca prețul convertizoarelor să fie destul de ridicat; mai mult, platina și rhodiu sunt elemente deficitare;
- catalizatorii cu acțiune triplă sunt rapid dezactivați de prezența în carburant a unor elemente ca sulful, halogenii, fosforul, arsenul etc;

Neajunsurile menționate au stimulat puternic investigațiile în direcția soluționării acestor probleme. Cele mai promițătoare soluții, care pot fi considerate ca *tendințe* reale în domeniul tratării catalitice a gazelor de eșapament, sunt prezentate succint în continuare.

Limitarea poluarii in perioada de pornire la rece poate fi realizată aplicând următoarele tehnici:

- preîncălzirea electrică a convertizorului catalitic;
- plasarea catalizatorului cât mai aproape de motor, pentru a asigura o încălzire foarte rapidă. Aceasta impune folosirea unor materiale care să reziste la temperaturi ridicate;
- utilizarea unui convertizor format din doua elemente: unul mic, cu acțiune în perioada de pornire, plasat lângă motor și unul normal, plasat în poziție obișnuită;
- utilizarea unor sisteme de captare a hidrocarburilor nearse, plasate în amonte de convertizor pe linia de eșapament. Este vorba despre materiale capabile să rețină prin adsorbție hidrocarburile la rece, pe care le desoarbe ulterior, când temperatura gazelor crește și când sistemul catalitic devine activ.

Scanned with OKEN Scanner

Reformularea catalizatorilor constituie o altă tendință, care ar implica următoarele:

- utilizarea unor adaosuri, capabile să crească rezistența la sinterizare și la acțiunea otrăvurilor;
- elaborarea catalizatorilor pe bază de Pd, care este mai ieftin și accesibil în raport cu Pt și Rh;
- dezvoltarea unor materiale de tip Me-ZSM-5, rezistente și active în descompunerea oxizilor de azot sau reducerea acestora cu hidrocarburi (detalii privind aceaste tehnici au fost prezentate într-un capitol anterior).

Reformularea benzinelor, este deja o metodă aplicată și are ca obiective următoarele măsuri:

- reducerea continutului în sulf;
- reducerea coținutului în hidrocarburi aromatice și creșterea ponderii hidrocarburilor parafinice ramificate;
- introducerea în compoziția benzinelor a compușilor oxigenați cu structură eterică, a căror potențial poluant este foarte redus.

Spre exemplificare, oferim limitele impuse în SUA pentru anumite componente din benzina normală:

- *benzen, % vol*	$< 0,95$
- *oxigen, % gr*	$> 2,1$
- *sulf, ppm*	< 100
- *olefine, ppm*	< 100

Referitor la natura compușilor cu oxigen utilizați în formularea benzinelor, trebuie precizat faptul că aceștia sunt în principal cu structură eterică, care se obțin prin reacția dintre izo-olefine (izobutena, izopentena) și alcooli inferiori (metanol, etanol).

$$i\text{-}C_4H_8 + CH_3OH \longrightarrow i\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CH_3$$
$$i\text{-}C_4H_8 + C_2H_5OH \longrightarrow i\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}C_2H_5$$
$$i\text{-}C_5H_{10} + CH_3OH \longrightarrow i\text{-}C_5H_{11}\text{-}O\text{-}CH_3$$

Metil-*terț*-butileterul (MTBE) este de departe compusul cu cea mai mare producție la scară industrială dintre acești aditivi. Dinamica producției pentru acest compus, pe diverse zone ale globului, este prezentată în figura 2.31.

Scanned with OKEN Scanner

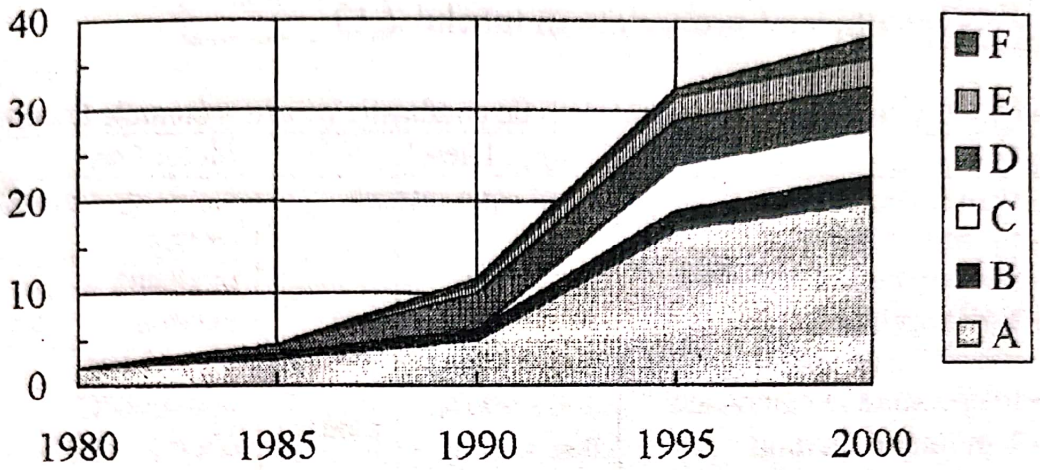


Fig. 2.33. Capacitățile proiectate pentru producția de MTBE pe zone geografice: A-America de Nord, B-America de Sud, C-Orientul Mijlociu, D-Europa de Vest, E-Asia, F-Europa de Est.

Studiile efectuate au demonstrat că MTBE contribuie la diminuarea conținutului de HC și CO din eșapament, indiferent de utilizarea sau nu a convertizoarelor catalitice [83].

2.3.1.2. Motoare Diesel

Motoarele Diesel echipează un număr foarte mare de vehicule, de diferite tipuri, cum ar fi: autoturisme, autoutilitare, camioane, mijloace de transport în comun etc. In Europa, de exemplu, 100 % din autovehicolele de mare tonaj, cca. 60 % din camioanele de talie mică și 20 % din autoturisme sunt echipate cu motoare Diesel. Diferențele în funcționare, dintre un astfel de motor (carburant - motorina) și un motor de tip Otto (carburant - benzina), sunt prezentate în tabelul 2.12.

Concentrația mare de oxigen în camera de combustie conduce la un conținut mai redus de CO și hidrocarburi în eșapamentele motoarelor Diesel în raport cu motoarele pe benzină [84]. In schimb, proporția de oxizi de azot este mai mare [85]. Mai mult, efluentul Diesel conține și particule solide. Un gaz de eșapament Diesel se compune din trei faze:

- *faza solidă* (TPM - total particulate matter),
- *faza lichidă* (SOF - soluble organic fraction),

Scanned with OKEN Scanner

- *faza gazoasă* (VOF - volatile organic fraction).

a căror compoziţii sunt prezentate în tabelul 2.13.

Tabelul 2.12. Comparaţie între parametrii de combustie pentru motoarele Diesel şi Otto.

	Motor Diesel	Motor Otto
- tip de proces	combustie internă	combustie internă
- tip de combustie	ciclică	ciclică
- amestecare aer-carburant	eterogenă	omogenă
- tip de aprindere	auto	externă
- presiunea de operare	30 - 55 bar	15 - 25 bar
- temperatura la compresie	700 - 900°C	400 -600°C
- λ în timpul lucrului	$0 \leq \lambda < \infty$	$0,8 \leq \lambda \leq 1,2$
- conţinutul în oxigen al eşapamentului	sărac	sărac → bogat

Tabelul 2.13. Componentele efluentilor de la motoarele Diesel

Faza gazoasă	Faza lichidă	Faza solidă
azot	apă	funingine
dioxid de carbon	acid sulfuric	metale
monoxid de carbon	hidrocarburi(C5-C10)	săruri (sulfaţi)
hidrogen	compuşi oxigenaţi	hidrocarburi solide
oxizi de azot	poliaromatice	
oxizi de sulf		
hidrocarburi(C_2-C_5)		
compuşi oxigenaţi		
compuşi organici cu azot şi sulf		

Produsele gazoase şi lichide sunt rezultatul unor transformări chimice ce au loc în procesele de combustie a carburanţilor şi care au fost pe larg discutate în capitolele precedente. Faza solidă este însă o particularitate a motoarelor de tip Diesel. Combustia incompletă a carburantului conduce la formarea de specii hidrocarbonate cu grad înalt de nesaturare, capabile să se asocieze fizic sau chimic, constituind astfel germenii pentru particulele de funingine [88-92]. La aceste componente se adaugă şi o serie de substanţe anorganice solide, rezultate din elementele conţinute în carburant. Procesul de formare a solidelor Diesel continuă şi pe traseul de eşapament, unde au loc mai multe transformări fizice sau chimice. O descriere schematizată a proceselor de formare a acestor materiale este prezentată în figura 2.32.

Scanned with OKEN Scanner

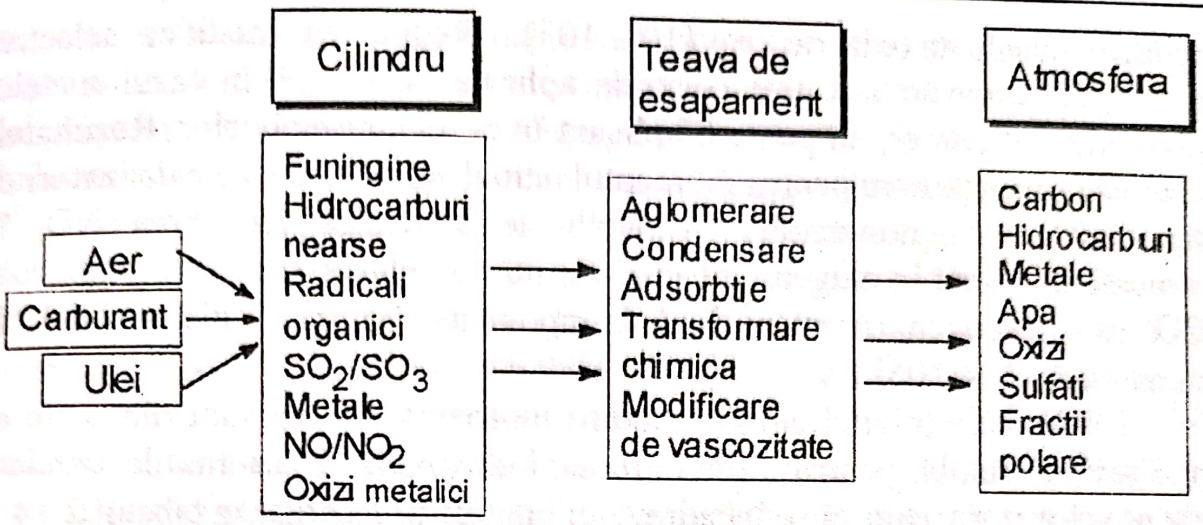


Fig. 2.32. Procesele fizice și chimice care generează particulele în motoarele Diesel.

Impactul emisiilor Diesel asupra mediului înconjurator este puternic și cunoaște mai multe forme, începând cu mirosul neplăcut, continuând cu fumul colorat (de care se fac responsabile hidrocarburile condensate), până la problemele de sănătate cauzate de materialele solide [93-95]. Se consideră că particulele Diesel au proprietăți cancerigene, datorită în special componentelor aromatice polare pe care le conțin. Prin dimensiunile lor reduse, particulele pătrund cu ușurință în plămâni, unde pot staționa perioade îndelungate, declanșând ulterior maladii grave [86,87,96-99].

Preocupări privind limitarea emisiilor pentru motoarele Diesel există de mai mult timp. Acestea au vizat două direcții:

- ameliorarea calității carburanților și a performanțelor în procesul de combustie
- tratamentul gazelor de eșapament

Astfel, încă de la începutl anilor șaizeci s-a pus problema captării particulelor generate de aceste motoare. După 1975, când prin îmbunătățiri aduse procesului de combustie, cantitatea de solide s-a redus cu 2/3 față de perioada anterioară, s-a pus tot mai mult accentul pe reducerea noxelor gazoase (hidrocarburi, CO, aldehide), dezvoltându-se astfel procesele de oxidare catalitică. Aceste tratamente permiteau în același timp și oxidarea unei părți a solidelor. Introducerea pe piața automobilelor din Europa a catalizatorilor de oxidare s-a realizat în 1989 [61,100,101]. In prezent eforturile majore sunt îndreptate spre elaborarea de tehnologii capabile să

Scanned with OKEN Scanner

reducă emisiile de oxizi de azot [102, 103]. Reducerea catalitică selectivă a NO_x cu amoniac sau uree (metoda aplicată cu succes în cazul surselor poluante staționare), nu poate fi aplicată în cazul automobilelor. Rezultatele cele mai promițătoare pentru momentul actual sunt oferite de catalizatori de tip zeolitic sau non-zeolitic, capabili de a realiza reducerea NO_x în atmosferă bogată în oxigen, utilizând agenți de reducere de tip hidrocarburi, CO sau hidrogen, acestea fiind componente obișnuite ale gazului de eșapament [104,105].

Normele privind emisiile pentru motoarele Diesel sunt din ce în ce mai severe. Astfel, pentru țările puternic industrializate, cantitățile standard ale noxelor vor trebui să se încadreze în limitele prezentate în tabelul 2.14.

Tabelul 2.14. Emisiile Diesel standard pentru vehicule ușoare(în g/km) în principalele țări industrializate

Țări	Anul	Particule	CO	Hidrocarburi	NO_x
Comunitatea Europeană	1996	0,08	1,0	0,7	
	1999	0,04	0,5	0,1	0,4
USA	1996	0,1	4,2	0,31	1,25
Japonia	1994	0,2	2,1	0,4	0,5
	2000	0,08	2,1	0,4	0,4

Pentru a atinge aceste limite va fi necesar să se îmbine eforturile de cercetare și dezvoltare în domeniile perfectării combustiei în motor și a tratamentului gazelor evacuate. *Direcțiile* principale de acțiune în vederea depoluării gazelor de eșapament Diesel sunt următoarele:

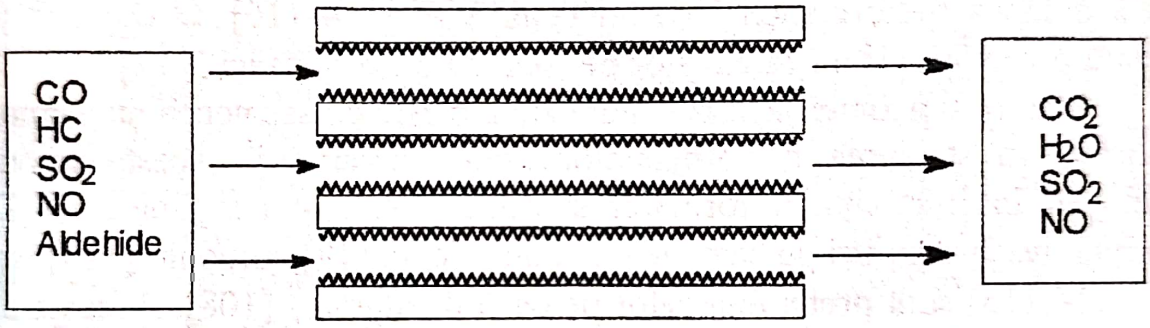
- *oxidarea catalitică*, ce permite oxidarea hidrocarburilor, a monoxidului de carbon, a aldehidelor, precum și a părților solubile ale solidelor;
- *captarea particulelor*, prin aplicarea unor metode de reținere și combustie a funinginei;
- *reducerea oxizilor de azot*, prin procedee catalitice selective sau neselective, în mediu de oxigen.

♦ *Oxidarea catalitică*

Eșapamentele Diesel pot fi tratate prin procese de oxidare catalitică, similare celor prezentate pentru motoarele cu benzină. Convertizoarele catalitice obișnuite sunt de tip monolit, construite în așa fel încât să nu

Scanned with OKEN Scanner

colecteze paticulele solide. Ele acţionează în primul rând pentru reducerea conţinutului de CO şi hidrocarburi (operaţie uşor de realizat în condiţiile unei cantităţi importante de oxigen, specifice acestui tip de motor). Dar, catalizatorul poate activa şi reacţia de oxidare a hidrocarburilor lichide (SOF) ce intră în compoziţia fazei solide conţinute în eşapament. Aşa cum s-a arătat mai sus, SOF constituie practic componenta cea mai nefastă din punct de vedere al pericolelor pentru sănătatea oamenilor, şi reprezintă în acelaşi timp o fracţie considerabilă din masa particulei. Măsurătorile efectuate au stabilit o reducere a emisiilor SOF de 40-90 % [106]. De aceea, se poate considera că un catalizator de oxidare este foarte eficient în tratamentele efluenţilor de acest tip. O schemă a reacţiilor ce pot avea loc pe un catalizator de oxidare Diesel este prezentată în figura 2.33.



$$CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$HC + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$$Aldehide + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Fig. 2.33. Reacţiile principale pe un catalizator de oxidare Diesel.

Trebuie menţionat faptul că, în condiţiile normale de funcţionare, un catalizator de oxidare ce echipează motoarele Diesel , nu poate realiza oxidarea carbonului elementar, ce se găseşte în cantităţi importante în compoziţia funinginei. Eliberarea sa în atmosferă poate fi stopată doar prin operaţia de filtrare, care va fi descrisă în paragraful următor.

Performanţele unui catalizator de oxidare pot fi alterate de prezenţa dioxidului de sulf în gazele de eşapament. Catalizatorii obişnuiţi, bazaţi pe metale preţioase, sunt activi şi în reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3. Acesta din urmă conduce la formarea de acid sulfuric şi sulfaţi, care, fie se fixează pe catalizator dezactivându-l, fie se constituie ca părţi componente ale fazei

Scanned with OKEN Scanner

solide emise [106,107,112,113]. Limitarea acestui fenomen se poate realiza pe două căi:

- alegerea ferestrei optime pentru temperatura de operare, când oxidarea SO_2 este frânată (de regulă sub 300°C);
- folosirea unui catalizator mai puțin activ în oxidarea SO_2 .

Tipul de metal conținut de catalizator influențeaza foarte mult oxidarea dioxidului de sulf. Dacă pentru temperaturi joase (200-300°C), platina și paladiul au o eficacitate minimă pentru această reacție, la temperaturi mai mari de 400°C, corespunzatoare regimului de accelerație mai puternică, platina este foarte activă, și de aceea se preferă paladiul. Pd sau Pd-Rh sunt preferate combinației Pt-Rh [109,110,111]. Introducerea de V_2O_5 alături de Pt, reduce foarte mult activitatea metalului în oxidarea SO_2, fără a diminua performanțele în conversia SOF [114-116]. O comportare similară poate avea și un catalizator pe bază de oxizi metalici [117].

Natura și geometria suportului catalitic este de asemenea un element important în stabilirea performanțelor unui convertizor. Acesta trebuie astfel ales, încât să elimine formarea și stocarea sulfaților și funinginei. De exemplu, wash-coat-uri pe bază de oxizi de siliciu [118], zirconiu [119] sau titan [114,115] sunt preferabili celor pe bază de alumină [108]. Aceasta din urmă se dezactivează foarte ușor prin formarea de sulfat de aluminiu. O geometrie prea sinuoasă poate conduce la reținerea de particule în interiorul monolitului catalitic, care se aprind intempestiv atunci când se înregistrează o creștere a temperaturii (de exemplu la accelerații mai puternice).

Catalizatori comerciali de oxidare Diesel. Convertizoarele catalitice cu care sunt echipate camioanele din SUA și mijloacele de transport călători din Europa, sunt de tip monolit, cu structură de fagure, fabricate din cordierit. Stratul de catalizator este depus pe pereții fiecărui canal, în proporție de cca. 2 g/m^3, cu o grosime minimă de 40-80 microni. Catalizatorii *Degussa*, utilizați la autovehiculele europene, sunt o combinație de platină, pentaoxid de vanadiu și dioxid de titan [114,115]. Prima generație de catalizatori *Engelhard* este compusă din cca. 50% oxizi metalici, în combinație cu alumina și o mică cantitate de platină [117] Se folosește la camioane, autobuze și unele autoturisme din SUA și Europa de Vest . Un produs *Nippon Shokubai-Degussa*, destinat camioanelor, conține platină depusă pe oxid de zirconiu, promotat cu oxizi de pământuri rare

Scanned with OKEN Scanner

[119]. Toate aceste tehnologii sunt în diferite stadii de elaborare şi comercializare, motiv pentru care accesul la detalii este limitat.

In general, volumul convertizorului catalitic este egal cu cel al motorului. Astfel, un motor de camion greu de 6 l necesită cca. 6 l de catalizator. Catalizatorul este conţinut într-o cutie metalică, cu diametrul de 18-25 cm şi lungimea 13-17 cm.

- ***Captarea particulelor***

Progresele constante realizate de constructorii de motoare Diesel au condus la reduceri importante ale conţinutului de materiale solide din gazele de eşapament [102]. Totuşi, există limite fizice care nu pot fi depăşite. De aceea, tratarea gazelor constituie în continuare o metodă indispensabilă aplicată pentru limitarea emisiilor unor astfel de materiale în atmosferă.

Diferite tehnologii au fost dezvoltate pentru a reduce conţinutul de particule în eşapamentele Diesel. Acestea au vizat fie partea de combustie (modificări la motor, la sistemul de injecţie a carburantului, inducţie de aer), fie calitatea carburanţilor (reducerea conţinutului de sulf, reducerea aromatelor, îmbunătăţirea cifrei cetanice), sau tratamentele aplicate efluenţilor post-combustie.

In acest din urma caz, au fost aplicate cu succes doua metode: *oxidarea catalitică şi filtrarea*. Aşa cum s-a arătat mai sus, oxidarea catalitică reduce fracţia solidă din eşapament, dar efectul este major doar pentru SOF, şi mai puţin pentru carbonul elementar din funingine. Tehnologia care se dovedeşte a fi cea mai eficientă în controlul emisiilor de solide este *filtrarea.*

Mecanismul filtrarii. Particulele generate de motoarele Diesel sunt de mică densitate (0,075g/cm^3) şi au în majoritate, peste 70%, diametre aerodinamice mai mici de 0,3 μm [120-122]. De aceea, aerosolii Diesel se comportă ca şi un gaz, iar sistemele de separare utilizate în industrie, cum ar fi de exemplu cicloanele, nu sunt eficiente în acest caz. Reţinerea particulelor se face cu ajutorul filtrelor.

Exista trei *mecanisme* de reţinere a particulelor pe filtru, rolul lor în proces fiind dependent de mărimea particulelor, viteza aerosolului şi diametrul fibrei sau porului (figura 2.34).

Scanned with OKEN Scanner

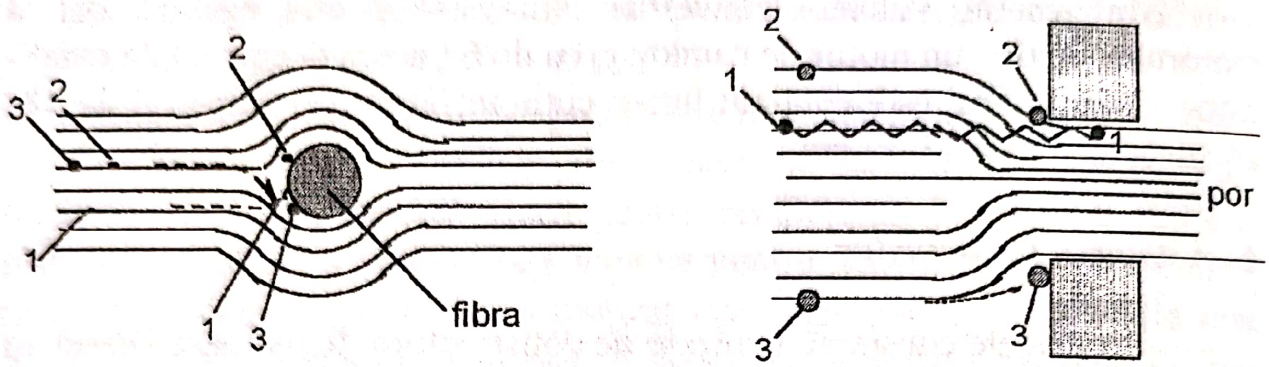


Fig. 2.36.. Mecanismele de reținere a particulelor; 1 - difuzie, 2 - intercepție, 3 - impact inerțial

Astfel, particulele foarte ușoare (1), au o mișcare browniană, captura lor fiind rezultatul contactului cu pereții porului sau cu fibra. Difuzia predomină în cazul fluxurilor gazoase lente, la un timp de staționare lung. Particulele medii (2) ies din sfera mișcării browniene, dar ele sunt suficient de mici pentru a nu avea inerție proprie. Ele urmează traseul fluxului gazos, și vor fi reținute în cazul în care acesta cade pe diametrul fibrei sau pe peretele unui por. Intercepția este mai eficace atunci când raportul între mărimea particulelor și mărimea porului sau fibrei crește. In sfârșit, particulele grele (3) posedă o inerție mare, așa încât, atunci când un flux gazos este deviat la apropierea de o fibră sau un perete, aceasta părăsește fluxul. Are loc impactul cu suprafața solidă și particula pierde energia cinetica care întreținea mișcarea sa. Impactul inerțial este important pentru debite mari, care antrenează solide voluminoase și dense.

In general, depozitul inițial de particule ameliorează eficacitatea filtrării în etapa următoare [123]. In același timp însă, o acumulare foarte importantă înainte de regenerare poate favoriza decroșări intempestive ale particulelor deja adsorbite [124,125]. Mai mult, în situațiile în care acumulările de solid în filtru sunt prea mari, datorită creșterii presiunii inverse, temperatura gazelor de eșapament crește foarte mult, provocând astfel o ardere bruscă și atingerea de temperaturi superioare punctului de

topire a materialului filtrului [126,127].

Trebuie remarcat şi faptul că în timpul procesului de filtrare, pe solidele capturate se depun cantităţi importante de hidrocarburi nearse, diminuându-se astfel emisiile acestor noxe [123].

Tipuri de filtre. Există mai multe tipuri de filtre, ce răspund diferit la cerinţele de calitate cerute unui astfel de echipament: eficacitate de reţinere, rezistenţă la temperaturi ridicate şi pierderi de sarcină. In tabelul 2.15 sunt prezentate caracteristicile filtrelor comerciale [128].

Tabelul 2.15. Tipuri de filtre pentru particule Diesel.

Tip de filtru	Eficacitate %	Avantaje	Inconveniente
Monolit ceramic	60-90	- eficacitate ridicată - cost moderat - poate servi ca suport pentru catalizator	- $\Delta P^{(*)}$ moderată - gradient de ΔP mare - fisurabil la şoc termic
Burete metalic aluminizat (catalizator metale nobile)	50-80	- gradient ΔP mic - autoregenerabil - HC, CO şi odor - reduse	- ΔP moderată - eficacitate mică - produce sulfaţi
Spumă ceramică	30-75	- rezistenţă la şoc termic - poate fi acoperit de cat.	- ΔP foarte mare - regenerare dificilă - eficacitate mică
Burete de fibre ceramice	> 75	- eficacitate foarte bună - rezistenţă la şoc termic	-ΔP ridicata - gradient ΔP mare - volum şi mase mari

(*) - căderea de presiune

Filtrele monolitice. Sunt sistemele actuale cele mai studiate şi cele mai dezvoltate. Ele derivă de la suporturile utilizate la prepararea catalizatorilor cu acţiune triplă, obturând alternativ unul din două canale la fiecare extremitate, forţând astfel fluxul gazos să traverseze pereţii canalelor. Se obţin filtre cilindrice, cu o foarte bună eficacitate de reţinere.

O reprezentare schematică a sa este prezentată în figura 2.35. Gazele sunt forţate să pătrundă prin pereţi, în timp ce particulele, a căror diametre sunt superioare porilor din monolit, vor fi reţinute. Randamentul de filtrare, raportat la materialul solid este de 70-95 %. Există şi un tip de monolit filtrant, paralelipipedic, realizat prin asamblarea paralelă a plăcilor

Scanned with OKEN Scanner

de cordierit, prezentând orificii de intrare a gazului de filtrat și ferestre de ieșire a gazului purificat [129,130].

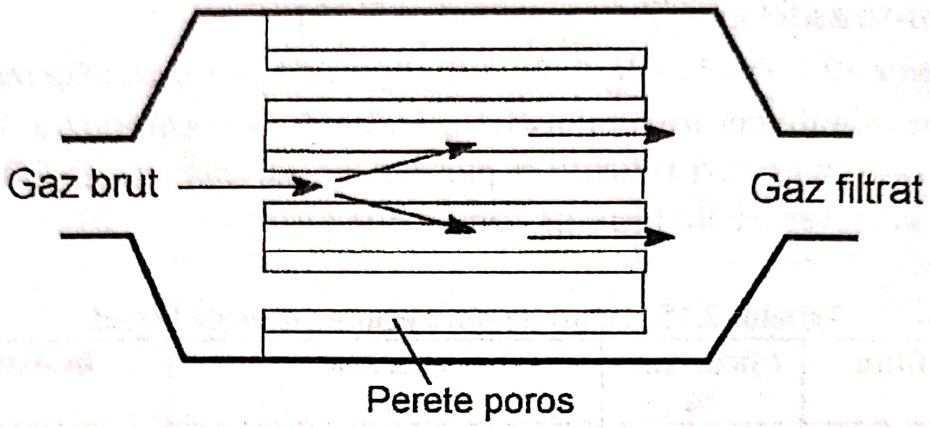


Fig. 2.35. Schema filtrului ceramic cu curgere prin pereți

Obținuți prin extrudere, pereții poroși ai monolitului prezintă o suprafață netedă, cu o largă distribuție de pori fini și neregulați. Acești pori, cu diametre medii între 10 si 35 μm, sunt întortochiați și nu toți penetrează peretele de ambele părți. Eficacitatea filtrelor ce posedă astfel de proprietăți este mare, dar pierderile de presiune cresc mult odată cu acumularea solidului. In același timp, structurile cu pori mici sunt sensibile la șocurile termice. Pentru pori mai mari, eficacitatea este însă redusă. Pierderile de sarcină pot fi minimizate prin utilizarea suprafețelor mari de filtrare [131]. Aceste sisteme, indispensabile pentru camioane și autobuze, pot fi obținute prin asocierea monoliților de dimensiuni mici [132].

In general, volumul filtrelor utilizate este cel puțin egal cu cilindreea motorului [133], iar în cazul mașinilor grele, adesea el este dublul cilindeei, pentru a limita pierderile de sarcină la o valoare rezonabilă (de ordinul 10 kPa). Raportul între lungimea și diametrul filtrului este în jur de unu [163]. Un filtru de mare dimensiuni, plasat pe un autobuz de linie, trebuie regenerat doar o singură dată pe zi [134].

Filtre de tip spumă ceramică. Este vorba de spume ceramice fabricate plecând de la carbură de siliciu, SiC [135] sau cordierit [136,131]. Ele prezintă o distribuție îngustă de pori cvasicirculari, cu diametre de 250 la 500 μm, sinuoase în profunzime și în majoritate libere la ambele capete.Gradul de reținere (60-70 %) este inferior filtrelor de tip monolit, dar

ele sunt necolmatabile. Pierderile de sarcină sunt mici și sunt recomandate pentru debite mari de gaze, unde mecanismul de reținere prin impact inerțial este predominant.

Tehnica de fabricare a acestor materiale filtrante constă în impregnarea unei matrici de spumă poliuretanică cu o pastă ceramică (ex. cordierit) [26]. Produsul obținut este apoi calcinat, poliuretanul este ars, rezultând o spumă de cordierit.

Spume microporoase au fost fabricate și pornind de la o matrice de cordierit, consolidată cu mulit. Aceste compozite sunt apoi echipate în aval cu membrane ceramice (cordierit-mulit) pentru a evita reantrenarea particulelor la supraîncărcarea filtrului. Eficacitatea unui astfel de sistem este de 70-75 % [125,137]. Alte tehnici folosesc fibra de oțel presată sau fibra de oțel acoperită de alumină [138].

Filtre de fibre nețesute. Acestea sunt fibre ceramice calandrate pe cale umedă și liate cu o rășină [135]. Această structură posedă un mare număr de pori fini (cca. 10 μm), repartizați pe o suprafață rugoasă, cu trasee foarte sinuoasă în profunzime. Eficacitatea este cu atât mai bună, cu cât fibrele sunt mai fine, dar în acest caz rezistența scade în condițiile de regenerare [139]. In general soliditatea mecanică este mai scăzută decât a celor de tip monolit extrudat. Materialele utilizate pentru astfel de fibre sunt alumina sau amestecul alumină-silice [140]; ele pot fi impregnate cu materiale refractare. Filtre de acest tip au fost fabricate și dintr-un burete metalic (oțel) acoperit cu alumină [141]. Metalul ales trebuie să reziste la oxidare la temperatura de 1000°C. Eficacitatea lor este cuprinsă între 68 si 80 %.

Regenerarea filtrelor. Eliminarea particulelor din gazele de eșapament se realizează printr-un proces în doi timpi:

(a) - reținerea solidului prin filtrare (operație descrisă mai sus);

(b) - regenerarea filtrului (aprinderea și arderea materialului acumulat), în momentul în care s-a atins masa critică.

O schemă a operațiilor la care este supus filtrul, și efectele ce apar este prezentată în figura 2.36. Combustia solidului trebuie să fie cât mai rapidă și completă, fără a antrena riscul distrugerii filtrului ceramic prin supra-încalzire excesivă. Aceasta presupune acceptarea unui compromis între temperatura de amorsare, concentrația în oxigen, debitul de gaz și masa particulelor acumulate.

Scanned with OKEN Scanner

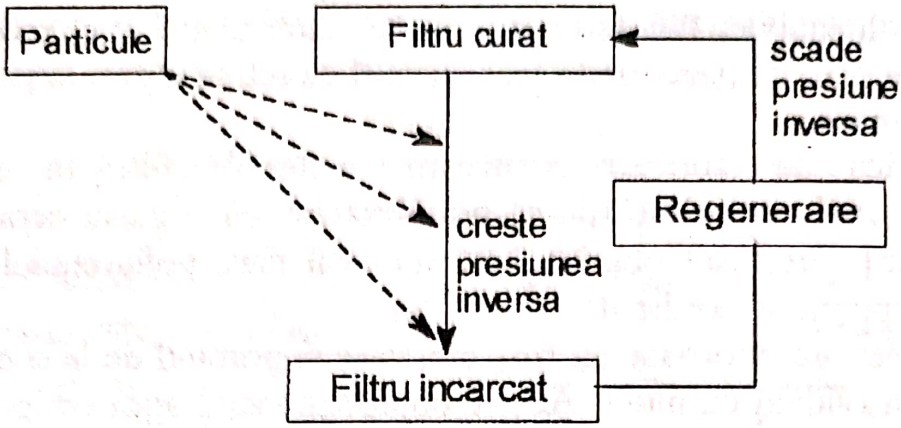


Fig. 2.38. Schema operațiilor ce au loc pe filtru

Regenerarea la relanti (debit mic) și pentru o încărcare redusă se realizează rapid și fără riscuri [142]. Problema principală ce apare în etapa de regenere a filtrului este legată de faptul că temperatura gazelor de eșapament Diesel este prea mică pentru a se declanșa arderea funinginii.

De aceea, pentru o regenerare controlată a filtrelor, există următoarele două posibilități:

(a) - *regenerarea termică (activă),* constând în aducerea depozitului acumulat în filtru la temperatura de aprindere a încărcăturii, adică 550-600°C; în acest sens există mai multe mijloace [143,144,25]:

- realizarea unui regim de accelerare puternică pentru o scurtă perioadă,
- prin întârzierea injecției,
- preîncălzirea aerului de admisie,
- by-passarea turbocompresorului și a răcitorului în aval,
- o rezistență electrică plasată în amonte de filtru,
- printr-un arzător pe motorină sau pe gaz, dispus în amonte și alimentat cu o pompă de aer,
- obturarea admisiei, pentru a crește temperatura gazului de eșapament,
- obturarea eșapamentului, pentru a crește contra-presiunea și prin aceasta temperatura gazelor,
- un convertizor catalitic, plasat în amonte de filtru, în care exotermicitatea reacțiilor de oxidare a CO și a hidrocarburilor (HC), poate asigura încălzirea gazelor de eșapament [145]; acest aport de căldură poate fi crescut prin dereglarea injecției, mărind astfel conținutul în CO

Scanned with OKEN Scanner

şi HC nearse [146],

- gazele sau filtrul sunt încălzite la intervale bine definite, pentru a se asigura temperatura minimă necesară începerii arderii.

(b) - *regenerarea catalitică (pasivă)*, ce constă în coborarea temperaturii de aprindere a încărcăturii filtrului spre 250°C, cu ajutorul catalizatorilor. Catalizatorul poate fi dispus pe filtru, dizolvat în motorină sau injectat intermitent în amonte de filtru.

In figura 2.37 sunt schematizate principiile pe care se bazează diferite variante de regenerare a filtrelor.

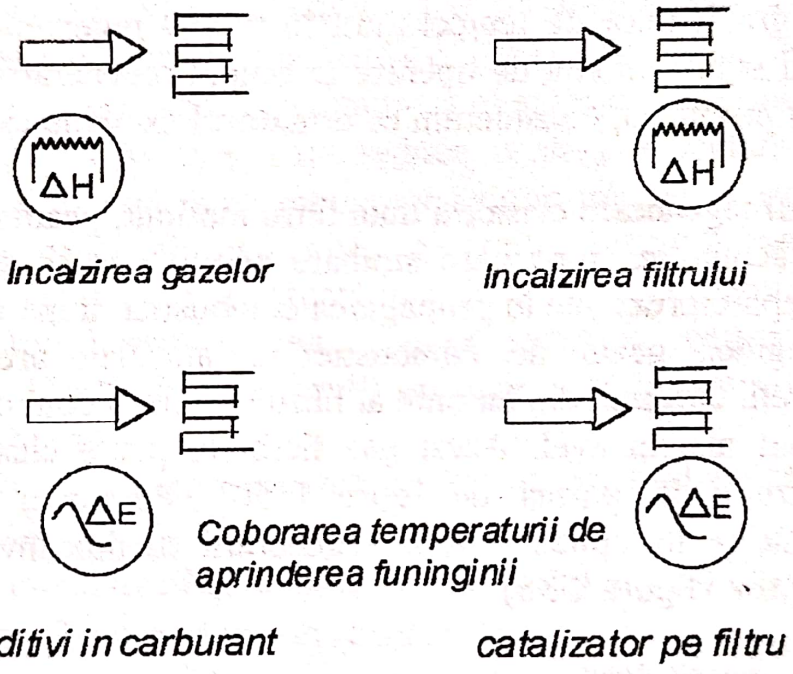


Fig. 2.39. Reprezentarea schematică a principiilor de regenerare a filtrelor.

In urma procesului de regenerare a filtrelor, se generează noi agenţi poluanţi, cum ar fi CO, hidrocarburi sau chiar oxizi de azot. Studiile efectuate au stabilit că aceste emisii nu sunt semnificative, în raport cu emisiile globale ale motoarelor Diesel [147]. Efectele sunt mai reduse, atunci când operaţia de regenerare are loc în regim de relanti [148]. Viaţa unui filtru este legată direct de modul în care se realizează operaţia de regenerare. O regenerare contolată, în condiţiile menţionate mai sus, permite atingerea unei durate de viaţă pentru un filtru ce echipează maşinile grele

Scanned with OKEN Scanner

sau autobuzele, de 100 000 pâna la 150 000 km [123].

A. Regenerarea termică.

Această tehnică de regenerare reclamă în acelaşi timp o temperatură şi un conţinut în oxigen suficient de ridicate pentru a asigura combustia particulelor acumulate în filtre. Temperatura necesară este invers proporţională cu conţinutul în oxigen al eşapamentului: 570°C pentru 6% si 750°C pentru 2% oxigen [149]. Problema cea mai importantă este cea a stabilităţii termice a filtrului. Materialul de construcţie al acestuia trebuie să aibă un coeficient de dilatare termică cât mai mic.

De asemenea, pentru a evita şocurile termice dure, este necesară o minimizare a gradienţilor de temperatură în timpul regenerării (prin construcţia filtrului şi prin modul de operare în timpul regenerării). Referitor la această ultimă problemă, considerăm că următorul exemplu este suficient de relevant.

In cazul regenerării clasice a unui filtru monolit, gazul trece mai întâi peste solidul acumulat, după care străbate pereţii poroşi, spre evacuare. Frecvent pot apare probleme în propagarea combustiei: după arderea primei părţi a funinginei, gazul de combustie supraîncălzit are tendinţa să traverseze pereţii curăţaţi, din amonte ai filtrului, fără a continua aprinderea solidului reţinut mai în aval. Acest gaz fierbinte poate chiar topi parţial materialul filtrului în partea de ieşire [150]. Pentru a atenua acest inconvenient, se poate aplica metoda regenerării cu flux invers de gaz în timpul regenerării (figura 2.38).

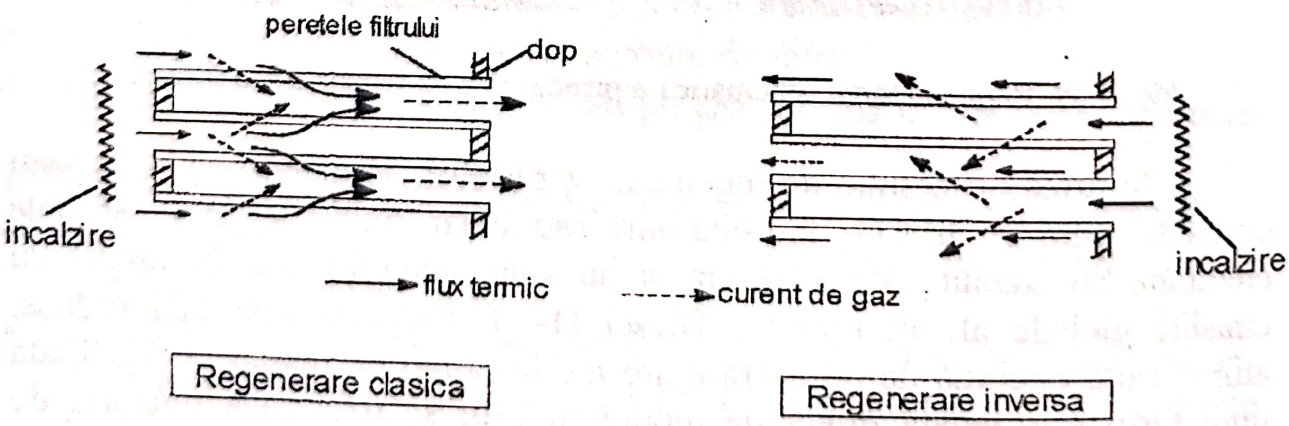


Fig. 2.38. Regenerarea filtrului tip monolit [150]

In cazul regenerării inverse, gazul cald traversează mai întâi peretele, asigură combustia depozitului de solid din partea "în aval" a filtrului, după care continuă operaţia spre "amonte". Această tehnică cere însă o energie termică de amorsaj mai ridicată decât în regenerarea clasică. Aşa cum s-a arătat mai sus, există mai multe metode de a amorsa aprinderea în cazul regenerării termice. O descriere sumară a principalelor tehnici este prezentată în continuare.

Amorsarea prin încălzire electrică. Există mai multe sisteme electrice testate, dar cele mai răspândite sunt resistenţele electrice aplicate în zona filtrului. In scopul protejării bateriei de acumulatori, rezistenţele trebuie plasate cât mai aproape (câţiva mm), în amonte de filtru. Nu se recomandă contactul direct, deoarece s-ar produce o deteriorare rapidă a materialului resistenţelor prin oxidare [151]. Rezistenţele pot fi însă divizate şi repartizate după o anumită configuraţie, ele putând fi activate succesiv [150]. O tehnică, care reduce cererea instantanee de energie electrică constă în realizarea unui regenerator secvenţial de filtre [152]. Astfel, fiecare canal al unui filtru monolitic necesită pentru iniţierea combustiei cca. 10W pe o rezistenţă introdusă în canal. Pentru un autobuz, de exemplu, filtrul este divizat în şase sectoare, consumând fiecare, alternativ, cca. 1300W în timp de 40 secunde, putere care este compatibilă cu capacitatea bateriei.

Succesiunea de operaţii care au loc în procesul de regenerare este următoarea [124]:

- se deviază fluxul gazelor de eşapament, pentru a ocoli filtrul,
- se încălzeşte filtrul cu ajutorul rezistenţei,
- o parte din gazele de eşapament sunt dirijate peste filtrul cald, asigurându-se combustia solidului acumulat.

Pentru a evita, la debutul operaţiei, răcirea de către gaze a filtrului, este necesar ca vana de by-pass să etanşeze foarte bine.

Un sistem de preîncălzire electrică a aerului de admisie (24 kW , 24 V, în timp de 5 min) poate fi, de asemenea, suficient pentru a ridica temperatura gazului dirijat spre filtru la 520°C. Această metodă nu este valabilă decât la relanti, atunci când debitul de aer admis este minim [153].

Amorsarea cu arzătoare. Arzătoare alimentate cu propan şi motorină au fost puse la punct şi testate [143] Aprinderea se face prin scânteie sau catalitic [141]. Arzătoarele instalate sub autocare pentru

Scanned with OKEN Scanner

climatizare sau încălzirea agentului de răcire pe timp rece, au fost de asemenea utilizate pentru amorsarea regenerării [148,154,155]. Au fost dezvoltate mai multe tipuri de montaje:

- cu by-passarea filtrului în timpul regenerării [156],
- două filtre dispuse în paralel (unul în lucru și altul pe regenerare),
- un montaj fără by-pass, cu arzător în serie, în faţa filtrului de regenerat.

Primele două soluții reclamă vane corespunzatoare [157]. Cele două filtre în paralel pot fi puse simultan în lucru, în afara perioadei de regenerare [154,158,159]. Un arzător în linie consumă mai mult combustibil, deoarece el trebuie să încălzească întreg fluxul de gaz, neexistând în acest caz by-pass. Arzătorul cu by-pass lucrează independent de condițiile de operare ale motorului; el încălzește aerul adus de o pompă până la temperatura de aprindere a solidului [160]. Sistemul cu by-pass conduce însă la emisii de aerosol nefiltrat pe perioada regenerării.

Un arzător cu propan este compus din făclia propriu-zisă, un rezervor de un litru cu propan (suficient pentru o autonomie de 80 000 km) și o pompă de aer [161]. Pompa de aer poate fi suprimată atunci când conținutul de oxigen în eșapament este suficient [162].

Declanșarea arzătorului (cu ajutorul unei bujii cu scânteie de înaltă energie) poate fi comandată fie prin fixarea unei valori limită a contra-presiunii, fie la intervale de timp prestabilite.

Deși destul de complicate și scumpe, sistemele de regenerare cu ajutorul arzătoarelor, sunt utilizate totuși pentru camioanele rutiere grele, deoarece ele permit regenerarea în toate condițiile, și în plus, acest sistem afectează cel mai puțin consumul de carburant, factor foarte important pentru transportul pe distanţe lungi [163].

Amorsarea prin obturarea admisiei. Strangulând admisia motorului, amestecul carburant se îmbogățește, ceea ce permite atingerea de temperaturi ridicate a eșapamentului. Intr-adevar, obturarea reduce presiunea în colectorul de admisie, determinand astfel o activitate suplimentara a pompei; pentru a compensa pierderile de putere, există tendința de a crește cantitatea de carburant injectată, provocând astfel creșterea temperaturii gazelor de eșapament. Acestea amorsează aprinderea acumulărilor de pe filtru, după care arderea se autoîntreține. De aceea, după amorsarea aprinderii, vana de strangulare se va deschide.

Scanned with OKEN Scanner

Amorsarea prin obturarea eşapamentului. Prin acest procedeu se creşte cantitatea de gaz rezidual în camera de combustie, ceea ce conduce la creşterea temperaturii la debutul perioadei de compresie, concomitent cu o diminuare a randamentului volumetric şi a puterii motorului. In aceste condiţii, activitatea pompei în ciclu se intensifică, ea disipându-se sub formă de căldură în eşapament. Această căldură se alătură celei datorate căderii de randament în aceste condiţii. Un fenomen similar poate apare la încărcarea filtrului, datorită fenomenelor de blocare a porilor şi creştere a contrapresiunii.

Din aceste motive este necesar să fie respectate următoarele condiţii:

- obturarea trebuie realizată la sarcină minimă, pentru a nu atinge încărcări termice exagerate pe componentele camerei de combustie;
- gradul de obturare trebuie să ţină seama de regimul de funcţionare a motorului, pentru a evita supraîncălzirea eşapamentului;
- cantitatea de carburant injectată trebuie să fie astfel ajustată, încât amestecul carburant să nu conţină prea puţin aer, fapt ce ar favoriza formarea de funingine în exces.

Acest sistem poate fi aplicat doar pentru motoarele atmosferice.

Amorsarea electrostatică. Este un sistem mai puţin cunoscut, el asigurând o combustie continuă a particulelor formate într-un motor Diesel. El constă dintr-un monolit inelar, deschis la ambele capete, prevăzut în centru cu un electrod. Gazul poluat trece peste electrod, are loc combustia solidului, după care este eliminat în atmosferă. Schema unui astfel de filtru este prezentată în figura 2.39.

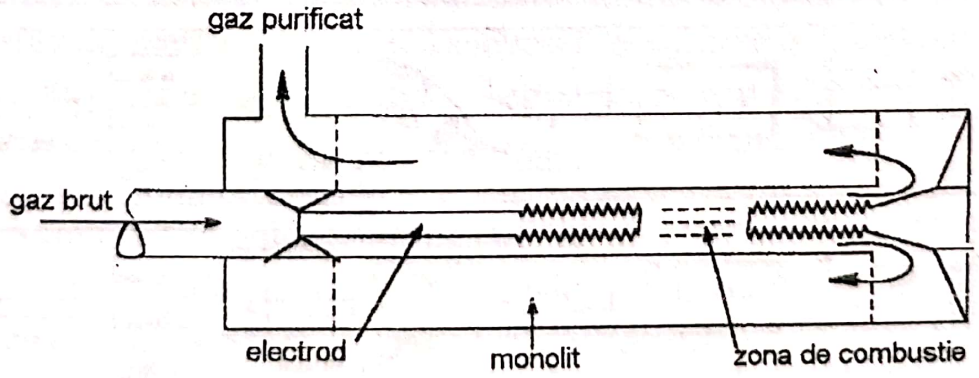


Fig. 2.39. Filtru Diesel cu amorsare electrostatică

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunea aplicată este de ordinul a 20-25 kV și puterea de cca. 200 W pentru o mașină de mărime medie.

Amorsarea prin pierderi dielectrice. Sistemele de încălzire descrise mai sus prezintă inconvenientul de a încălzi inutil masa monolitului, alături de încărcarea sa. De aceea s-a conceput un sistem de încălzire cu microunde, care sunt absorbite selectiv de către particulele solide de pe filtru. Ceramica de tip cordierit este practic transparentă la microunde, având o constantă dielectrică joasă și un factor mic al pierderilor dielectrice [164, 165] și ca urmare aceasta nu se încălzește. Acest sistem este în studiu la constructorii de automobile.

B. Regenerarea catalitică

Un alt principiu care poate fi aplicat în regenerarea filtrelor Diesel, constă în utilizarea unor materiale catalitice, capabile să reducă temperatura de combustie a particulelor solide. Sub aspect practic, există două variante :

- substanțele catalitice sunt introduse ca aditivi în carburant sau în gazele rezultate din motor [19,166-171],
- catalizatorul este depus sub forma unui strat pe filtru [172-174,177-179].

In figura 2.40 sunt schematizate modalitățile de realizare și acțiune a acestor tehnici.

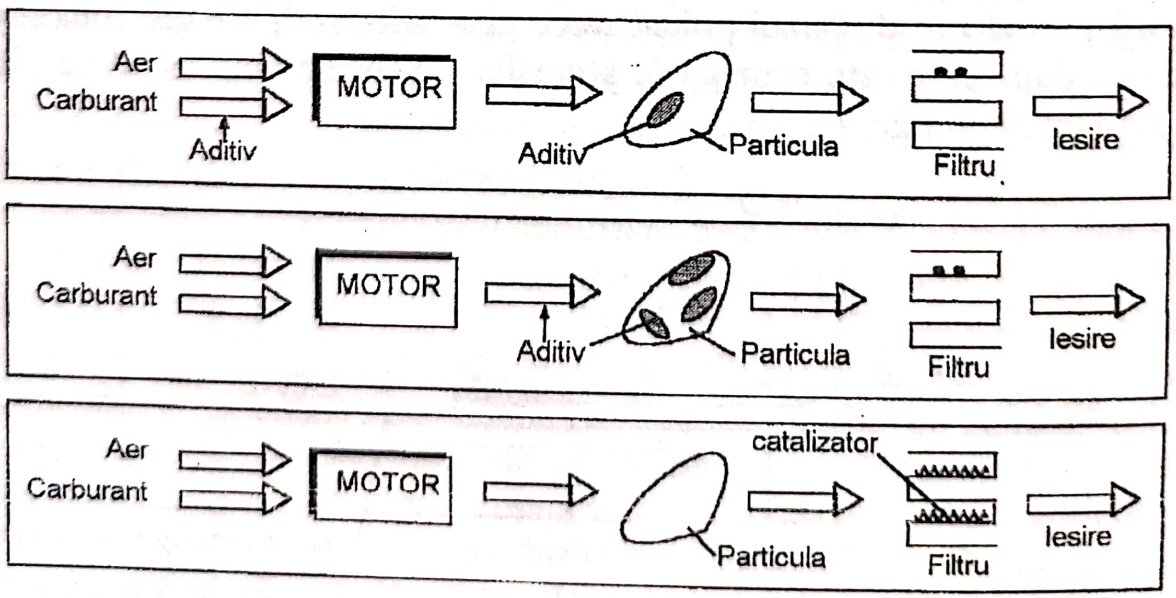


Fig. 2.40. Variantele de regenerare catalitică a filtrelor.

Scanned with OKEN Scanner

Avantajele majore ale acestei forme de regenerare a filtrelor constau în eficiența lor ridicată, independent de compoziția solidului acumulat, precum și în protecția materialului filtrului, care nu mai este supus la șocuri termice mari.

Filtre catalitice. Eficiența unei astfel de tehnici în regenerarea filtrelor depinde în principal de următoarele elemente :

- natura materialului catalitic,
- tipul de filtru,
- regimul de operare a motorului.

Cele mai active sisteme catalitice sunt pe bază de oxizi de vanadiu sau metale prețioase.

In cazul unui filtru confecționat din fibre de oțel comprimate, se folosesc metalele prețioase, care sunt depuse prin impregnare pe stratul (wash-coat) ce acoperă fibrele. Performanţele sale sunt remarcabile, întrucât permite regenerarea la 350°C, pentru motoarele cu aspirație naturală și la 400°C, pentru motoarele turbocomprimate [180]. Acest filtru favorizează însă formarea sulfaților, a căror pondere crește considerabil în compoziția solidelor emise de motoarele Diesel [124,181,182]. Are însă avantajul că realizează oxidarea cu ușurință, la randamente de 50-80 % a fracțiunii SOF din particule [183].

Filtrele monolitice impregnate cu catalizatori pe bază de platină-vanadiu-argint, nu au permis scăderea temperaturii de aprindere decât până la 400-450°C [143]. Dacă pe filtru se adaugă un metal nepreţios și apoi un depozit de metale preţioase, se poate ajunge la temperaturi de aprindere de 380°C [185]. In acest caz însă, crește conţinutul eşapamentului în CO și hidrocarburi nearse. Monolitul impregnat cu metale tranziționale, pure sau în amestec cu metale prețioase, realizează o scădere a temperaturii la cca. 420°C [186], conversia dioxidului de sulf la trioxid fiind doar de 2-10 %. In aceste condiții însă apare ca produs de oxidare NO_2, în special pe catalizatori ce conțin Pt/Al_2O_3.

Spumele ceramice, impregnate cu catalizatori, se regenerează, în cazul autoturismelor la cca. 360°C, în timp ce la camioanele ușoare aprinderea se declanșează la 500°C, eficacitatea fiind de doar 50 % [136]. Spuma de cordierit, conținând un suport de oxid de titan impregnat cu $CuCl_2$-KCl-NH_4VO_3 sau $CuCl_2$-KCl-$(NH_4)6Mo_7O_{24}$, permite o funcționare

cu regenerare continuă, la o temperatură a gazelor de eşapament de 460°C [26]. O încărcătură catalitică pe baza de V_2O_5 a acestui tip de filtru, micşorează temperatura de aprindere cu 100°C [187].

Aditivi catalitici. Filtrele impregnate cu catalizatori au un mare dezavantaj: în timpul funcţionării, catalizatorul este acoperit cu particule solide, el nu mai vine astfel în contact cu oxigenul, şi efectul său nu este decât parţial [162]. Acest inconvenient poate fi atenuat de o altă tehnică, prin care catalizatorul este adus în zona de ardere la momentul propice, ce precede declanşarea regenerării. S-a constatat că viteza de regenerare în acest caz este superioară celei corespunzatoare catalizatorului depus pe filtru [124].

Aditivii catalitici pot fi solubilizaţi în carburant sau introduşi în gazele de eşapament, imediat în faţa filtrului care trebuie regenerat (figura 2.40). In primul caz aditivii participă la procesul de combustie din motor şi este necesar ca proprietăţile catalitice să se conserve în aceste condiţii. De asemenea, aditivii utilizaţi nu trebuie să antreneze uzura motorului şi nici să genereze poluanţi, cum ar fi metale grele, acizi halogenaţi, etc. S-a constatat că, în general, componentele rezultate din combustia aditivilor, se reţin sub formă de cenuşă în filtre (în proporţie de peste 95%), evitându-se astfel dispersia lor în atmosferă. In schimb, aceste acumulări conduc în timp la blocarea progresivă a porilor filtrului.

Printre compuşii testaţi, cei mai uzuali sunt oxizii metalelor tranziţionale: NiO, Ni_2O_3, PbO, CuO, MnO_2, CeO_2, La_2O_3, Fe_2O_3 etc. Compuşii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase pot, la rândul lor, reduce temperatura de aprindere a materialului acumulat pe filtru. Performanţele unor compuşi minerali sunt prezentate în tabelul 2.16:

Tabelul 2.16. Scăderea temperaturii de aprindere (ΔT) a carbonului cu ajutorul aditivilor

Aditiv	Na	Ca	Zn	Mn	Fe	K	Ni	Pb	Cu	Ce
ΔT(°C)	92	124	130	130	131	137	162	180	284	110

Chiar dacă unii compuşi reduc temperatura de amorsare, ei nu realizează însă şi o accelerare a vitezei de oxidare a solidului. Este cazul oxizilor de lantan şi nichel, a căror activitate este practic nulă.

Testele de oxidare a funinginei aditivate cu săruri de Ca, Ba, Fe şi Ni, indică faptul că reacţia se desfăşoară în două etape: una rapidă, sub

Scanned with OKEN Scanner

500°C, urmată de una mai lentă. Rolul metalelor este important în ambele stadii ale procesului. S-a observat că bariul este mai performant decât Ca și Fe, nichelul fiind ineficient [188]. Trebuie notat că cenușa generată de motoarele Diesel conține frecvent calciu provenit din aditivii lubrifianților [189], fapt ce poate contribui la inițierea combustiei. Un aditiv solubil pe bază de Cu și Mn (34,4 mg/ml Mn și 9,3 mg/ml Cu) , adăugat în proporție de 0,1% în motorină, permite o reducere a temperaturii de amorsare de la 600°C la 420°C. 99,8% din mangan (sub formă de $MnSO_4$) și 97,8% din Cu rămân pe filtru [190].

Introducerea continuă de aditivi în carburant este o soluție simplă, dar ea prezintă dezavantajul consumului inutil, în afara perioadelor de regenerare. De asemenea, s-a observat că în cazul unor aditivi (cum ar fi naftenatul de cupru), au loc acumulări de nămol în rezervorul de carburant, urmare a unor procese de precipitare. De aceea s-a conceput un sistem de injectare a aditivilor în carburant, chiar înainte de intrarea în motor, cu ajutorul unei pompe alimentate dintr-un rezervor auxiliar.

Introducerea catalizatorilor în gazele de eșapament, în amonte de filtru, constituie o altă variantă a regenerării pasive. In funcție de natura aditivilor, temperatura de aprindere este diferită: 380°C pentru CuCl, 310°C pentru CuCl + NH_4NO_3, 230°C pentru $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$, 150°C pentru acetilacetonat de Fe [191]. In alegerea unui astfel de aditiv, se va ține seama de cantitatea de produse toxice (acid clorhidric sau oxizi de azot) care se generează în procesul de ardere. Pentru a asigura o combustie omogenă a încărcăturii filtrului, este necesară o distribuire foarte uniformă a aditivului pe toată suprafața filtrului de curățat. O variantă a acestei metode constă în depunerea unui strat de CuO pe filtru, care poate reduce temperatura de autoaprindere a funinginei. Inainte de regenerare, acest catalizator este activat prin injectarea unei cantități mici de acetilacetonă, care transformă oxidul de cupru în acetilacetonat. Pentru a curăța suprafața stratului de CuO, care poate fi ancrasată de depozit, se adaugă la acetilacetonă cca. 1 % de oxalat de cupru și un emulsifiant [192].

Din cele prezentate mai sus, se poate constata că problema limitării emisiilor de particule solide în cazul motoarelor Diesel, este foarte complexă. Dintre variantele practice propuse în acest scop, unele pot fi considerate performante, dar nici una din ele nu este lipsită de dezavantaje notabile. De aceea, eforturile specialiștilor se concentreaza în continuare

Scanned with OKEN Scanner

pentru a găsi soluţii cu adevărat viabile.

- ***Reducerea oxizilor de azot***

Motoarele Diesel constituie surse importante de poluare a atmosferei cu oxizi de azot, în ciuda progreselor înregistrate prin aplicarea unor metode interne ca recircularea gazelor arse sau reglarea vitezei de injecţie [102]. Excesul de oxigen, mereu prezent în gazele emise de un astfel de motor, crează dificultăţi în reducerea catalitică a oxizilor de azot după modelul sistemelor cu acţiune triplă, descrise la motoarele Otto. Eliminarea acestor noxe, în condiţii oxidante, se poate realiza prin două metode:

- descompunerea catalitică, variantă mult studiată, dar pentru care nu s-au atins performanţele cerute de o aplicaţie practică;
- reducerea catalitică, în varianta selecticvă (cu amoniac sau uree) sau neselectivă (cu hidrocarburi).

Ambele metode au fost prezentate în detaliu într-un capitol precedent. In acest paragraf se vor analiza posibilităţile reducerii oxizilor de azot din gazele de eşapament Diesel.

Reducerea oxizilor de azot cu amoniac este foarte selectivă şi eficientă, fiind tehnica principală aplicată în cazul surselor poluante staţionare. Utilizarea amoniacului ca agent reducator este însă foarte incomodă în cazul autovehiculelor, şi ca urmare această variantă este practic lipsită de perspective. Utilizarea ureei prezintă unele avantaje faţă de amoniac: ea nu este toxică şi nu are miros. Aceasta poate fi dizolvată la concentraţii foarte mari în apă şi stocată într-un rezervor special. Soluţia, încalzită la 160°C, pune în libertate amoniac, conform reacţiei

$$H_2N - CO - NH_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,NH_3$$

Rezultate bune au fost obţinute, pe catalizatori zeolitici conţinând cupru, dar în condiţiile unei viteze spaţiale reduse [193].

Reducerea cu hidrocarburi poate fi considerată ca fiind cea mai promiţătoare metodă de eliminare a oxizilor de azot din eşapamentele Diesel. Progresele ştiinţifice şi tehnologice înregistrate în domeniu [194-203], vin să sprijine această afirmaţie.

Problemele majore care rămân în atenţia specialiştilor sunt următoarele:

- stabilirea formulei catalitice care să dovedească activitate maximă şi să reziste în condiţiile de operare specifice motoarelor Diesel;

Scanned with OKEN Scanner

- găsirea celei mai eficiente hidrocarburi care poate fi utilizată ca agent de reducere;
- optimizarea parametrilor ce afectează performanțele catalitice: viteza spațială, domeniul de temperatură, etc.

In stadiul actual al cunoașterii, zeoliții schimbați cu cupru sunt considerați ca fiind cei mai eficienți catalizatori pentru temperaturi ale gazelor mai mari de 350°C (specifice mașinilor grele), în timp ce catalizatorii pe bază de platină sau oxizi metalici sunt cei mai activi la temperaturi coborâte (180-300°C). Detalii privind comportarea acestor sisteme catalitice au fost prezentate în paragraful 2.2.3.1.

Natura hidrocarburilor, precum și conținutul acestora în gazele de tratat, sunt elemente foarte importante în stabilirea performanțelor procesului de reducere. Astfel, hidrocarburile inferioare sunt mai eficiente decât cele cu catenă lungă, iar cele nesaturate sunt mai performante în raport cu alcanii [102]. Intrucât o parte din hidrocarburi sunt oxidate de către oxigenul prezent, acestea trebuie să fie în mare exces față de oxizii de azot. Gazele de combustie Diesel conțin în mod normal hidrocarburi, dar raportul HC/NOx $\leq$ 1 [103]. De aceea este necesară o injectare suplimentară de hidrocarburi.

Insă, până la aplicarea în producția de masă a metodei reducerii oxizilor de azot cu hidrocarburi, rămân de soluționat și alte probleme, legate de formarea de N_2O (pe catalizatorii de temperaturi joase) sau viața scurtă a catalizatorilor de tip Cu-zeolit (cauzată de efectul temperaturii și al prezenței dioxidului de sulf).

2.3.2. Surse staționare

Unitățile industriale, dintre care se detașează cele cu profil chimic, energetic și metalurgic, elimină în atmosferă cantități impresionante de gaze ce conțin substanțe poluante.

Măsurile tehnologice aplicate pentru reducerea acestor emisii pot fi grupate în trei categorii:

- optimizarea proceselor tehnologice, pentru a reduce generarea poluanților (*măsuri primare);*
- reciclarea emisiilor (*măsuri secundare);*
- conversia poluanților (*măsuri terțiare).*

Scanned with OKEN Scanner

In această ultimă categorie de măsuri se înscriu şi procesele de *conversie catalitică*. Dată fiind eficienţa lor în eliminarea avansată a noxelor, metodele catalitice sunt tot mai mult aplicate în depoluarea emisiilor surselor staţionare. Aceste aplicaţii sunt impuse şi de normele extrem de severe privind protecţia mediului.

Conversia catalitică a poluanţilor generate de sursele staţionare se bazează practic pe aceleaşi tipuri de reacţii chimice prezentate în cazul surselor mobile:

- oxidarea CO, HC, VOC, SO_2
- reducerea NO_x.

Sub aspect tehnologic, diferenţele în depoluarea celor două tipuri de surse sunt însă esenţiale. Aceste diferenţe sunt impuse în primul rând de caracteristicile gazelor de tratat, dar şi de particularităţile de funcţionare.

Astfel, un efluent gazos de la o sursă staţionară obişnuită se caracterizează prin:

⇒ temperatură joasă,
⇒ concentraţie redusă în poluanţi,
⇒ presiune atmosferică,
⇒ debite mari,
⇒ o mare varietate de substanţe, care se pot schimba în timpul funcţionării catalizatorului,
⇒ operare în regim nestaţionar.

Alegerea echipamentelor destinate instalaţiilor de conversie catalitică a poluanţilor de la sursele staţionare este determinată de următorii factori:

⇒ compoziţia gazelor de tratat (medie, extremă),
⇒ temperatura gazelor,
⇒ presiunea gazelor,
⇒ conversiile minime impuse (sau concentraţii maxime admise în gazele tratate),
⇒ tipul de catalizator,
⇒ disponibilităţile energetice,
⇒ posibilităţile de recuperare a căldurii.

In realizarea tehnică a unei instalaţii de tratare gaze, se pleacă de la particularităţile fiecărei surse poluante. Totuşi, o schemă de flux generală

Scanned with OKEN Scanner

pentru o astfel de instalație poate fi schematizată ca în figura 2.41.

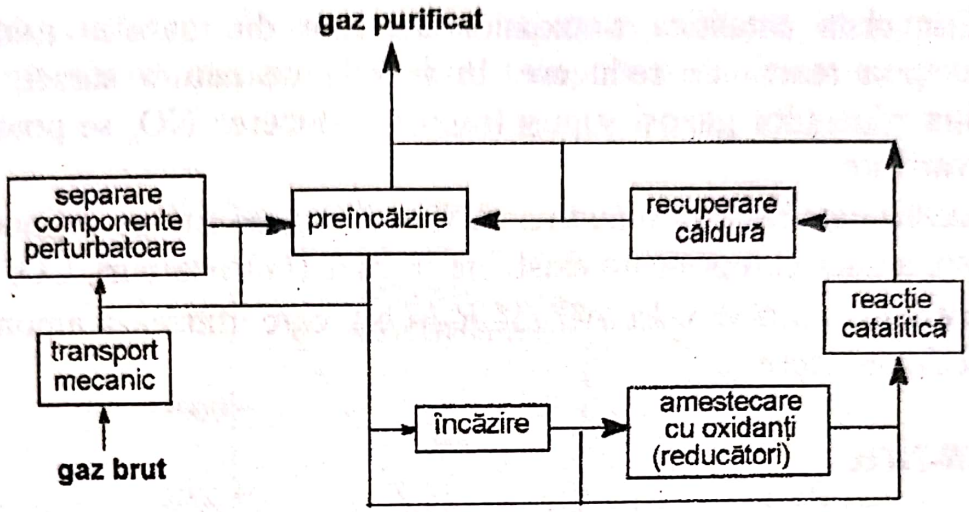


Fig. 2.41. Operațiile unitare în tratarea catalitică a gazelor reziduale

Conform acestei scheme, operațiile unitare dintr-o instalație de purificare a gazelor reziduale sunt următoarele:

- colectarea gazelor,
- transportul gazelor (ex. prin ventilare, compresie etc.),
- separarea componentelor deranjante, pentru a preveni dezactivarea catalizatorilor (ex. filtrare, adsorbție, absorbție),
- încălzirea gazelor prin recuperare de căldură,
- încălzire cu energie externă (ex. gaze de ardere, rezistențe electrice etc),
- amestecarea cu agenți oxidanți sau reducători (ex. oxigen sau amoniac),
- reacțiile catalitice; în mod obișnuit se folosesc reactoare cu strat fix de catalizator sau catalizator depus pe suport (monolit sau granule). Direcția de curgere a gazelor poate fi aleasă arbitrar în cazul sistemului monolit. Catalizatorul sub formă de granule impune însă o curgere descendentă a gazelor, pentru a evita măcinarea și curgerile preferențiale. Reactoarele cu strat fluidizat de catalizator sunt excepții.
- recuperarea căldurii (ex. generare de abur),
- eliminarea gazelor purificate.

In continuare sunt prezentate tehnologiile de tratrare a gazelor reziduale produse de sursele staționare, în vederea eliminării poluanților obișnuiți: NO_x, CO, HC, VOC.

2.3.2.1. Tehnologii de conversie a oxizilor de azot

Conversia catalitică a oxizilor de azot din gazele reziduale se realizează prin reacţii de reducere. In funcţie de natura sursei, deci de compoziţia efluenţilor gazosi supuşi tratării, reducerea NO_x se poate aplica în două variante:

- *reducerea catalitică neselectivă (NSCR-NOx),* bazată pe acţiunea reducătoare a unor componente existente în gaze (hidrocarburi, CO, H_2),
- *reducerea catalitică selectivă (SCR-NO*x), care utilizează amoniacul ca agent de reducere.

- ***NSCR-NOx***

Această tehnică se aplică curent în depoluarea gazelor de eşapament auto, catalizatorii cei mai performanţi fiind de tipul "*TWC*" (catalizatori cu acţiune triplă). Sursele staţionare la care metoda NSCR-NOx este aplicabilă sunt cele prevăzute cu *turbine* sau *motoare* cu combustie internă (ex. compresoarele de la staţiile de transport gaze naturale, generatoare electrice), precum şi *fabricile de acid azotic*. Gazele emise de aceste surse, după unele corecţii (ex. diminuarea conţinutului în oxigen) pot fi aduse la o compoziţie tipică efluenţilor de la motoarele auto. In aceste condiţii, tehnologiile de depoluare sunt foarte asemănătoare celor aplicate la sursele mobile. Metoda *NSCR-NOx*, precum şi modalităţile de aplicare, au fost prezentate în detaliu în paragraful 2.2.3.1.

Un catalizator comercial tipic conţine 0,1-0,5 % Pt şi Rh, suportate pe γ-Al_2O_3 cu suprafaţă specifică mare. Amestecul este depus pe un monolit ceramic, tip fagure. Un astfel de catalizator este capabil să convertească atât oxizii de azot cât şi monoxidul de carbon şi hidrocarburile nearse. Reacţiile ce au loc sunt următoarele:

- oxidare:

$$HC + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$

- reducere:

$$NO_x + HC \longrightarrow CO_2 + H_2O + N_2$$
$$NO_x + H_2 \longrightarrow H_2O + N_2$$

Scanned with OKEN Scanner

$$NO_x + CO \longrightarrow CO_2 + N_2$$

Ca și în cazul convertizoarelor auto, eficiența sistemelor *NSCR* este decisiv influențată de condițiile în care este exploatat motorul. In figura 2.42 este prezentată această dependență, pentru un motor alimentat cu gaze naturale [205].

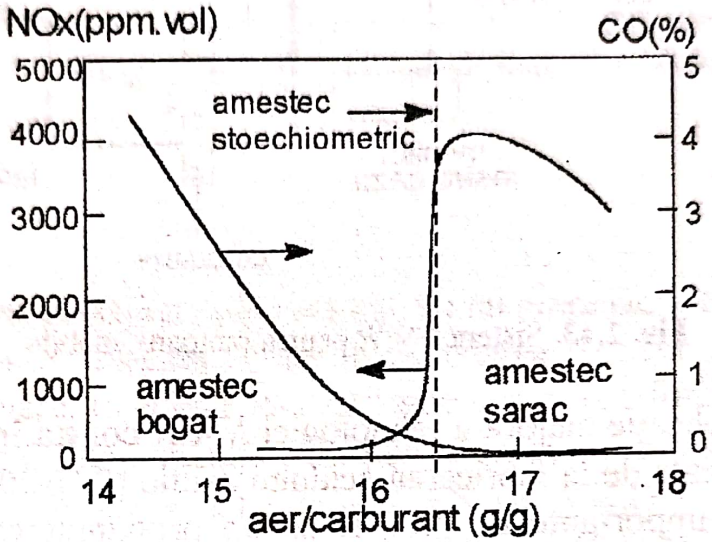


Fig.2.42. Performanțele sistemului *NSCR*

Se poate constata că "*fereastra de operare*", adică domeniul optim al valorilor raportului aer/carburant este extrem de îngustă în jurul valorii 16. Menținerea acestui raport în plaja de valori normale se face pe baza răspunsului dat de senzorul de oxigen, cu care sunt echipate instalațiile de tratare. O reprezentare schematică a unui sistem *NSCR-NOx*, prevăzut cu senzor de oxigen, utilizat în depoluarea unei surse staționare este dată în figura 2.43.

Temperatura de operare este cuprinsă în domeniul 450-900°C. Pentru aceste sisteme, dezactivarea termică este rar întâlnită, ea fiind cauzată de erori grave de operare. Dezactivarea chimică este mai importantă și se datorează otrăvirii catalizatorului cu elemente (cel mai agresiv este fosforul) conținute în lubrifianți. In funcție de tipul de contaminare, catalizatorii pot fi parțial, sau total regenerați. Tehnicile de regenerare aplicate, constau în suflarea cu aer comprimat sau spălare cu solvenți adecvați, în vederea îndepărtării compușilor fixați pe centrele active ale catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

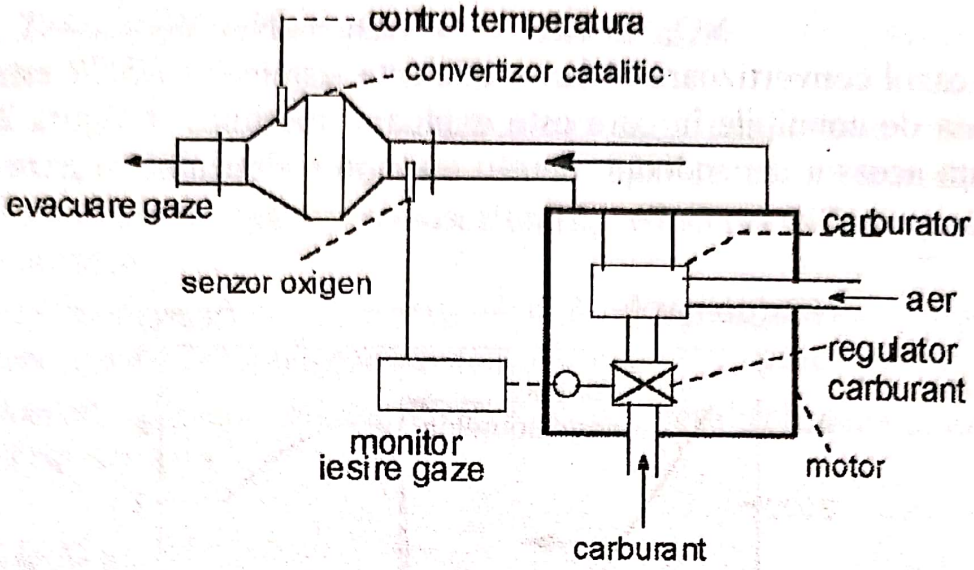


Fig. 2.43. Sistem *NSCR* pentru motoare imobile

O altă aplicație majoră a tehnologiei *NSCR* constă în conversia NO_x din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic [207-209]. Aceste gaze conțin cantități importante de NO_2 și au un pronunțat caracter oxidant, datorită excesului de oxigen. Pentru a se putea aplica metoda *NSCR*, într-o primă etapă excesul de oxigen este consumat prin combustie, adăugandu-se unele substanțe cum ar fi gazul natural (CH_4), fracții petroliere ușoare etc.

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

In paralel are loc și reacția de reducere a NO_2 la NO:

$$CH_4 + 4\,NO_2 \longrightarrow 4\,NO + CO_2 + 2\,H_2O$$

Conversia NO la azot elementar este realizată fie de CH_4 rezidual, fie de alți agenți reducători prezenți în amestec (H_2 sau CO).

$$CH_4,\ CO \text{ sau } H_2 + NO \longrightarrow N_2 + CO_2 + H_2O$$

Catalizatorii utilizați în aceste transformări conțin 0,3-0,5% Pt și puțin Rh, depuse pe alumină, suportate de un monolit ceramic tip fagure. In anumite situații se poate folosi și un catalizator granular, depus în strat fix. Temperatura de operare este impusă de compoziția amestecului de gaze:

- 300-350°C, pentru un gaz ce conține H_2 și CO,
- 500-550°C, pentru un gaz ce conține CH_4
- 350-450°C, în cazul utilizării unei fracțiuni petroliere ușoare.

In condiții normale un reactor de acest tip lucrează la o viteză volumică de 50000-100000 h^{-1}. Reactorul poate fi cu flux axial sau radial (pentru

catalizator monolitic) și poate avea una sau două trepte, în funcție de conținutul în oxigen.

Dezactivarea este cauzată în mod obișnuit de fenomenele de sinterizare termică a metalelor sau/și suportului, ca urmare a unor expuneri prelungite la temperaturi de peste 900°C. Aceste dereglări termice sunt favorizate de exotermicitatea proceselor chimice ce au loc. De asemenea, catalizatorul este dezactivat de depunerile de fier sau de fosfor, primul provenind din coroziunea traseelor iar al doilea din uleiul de ungere al compresoarelor.

- ***SCR-NOx***

Reducerea catalitică selectivă (SCR) cu amoniac este metoda ce stă la baza tehnologiilor aplicate curent în eliminarea oxizilor de azot generați de sursele staționare. In aceste procese, amoniacul transformă NO_x în N_2 și H_2O, la 150-450°C, în prezența unui catalizator, conform reacțiilor:

$$6\,NO + 4\,NH_3 \longrightarrow 5\,N_2 + 6\,H_2O$$

$$6\,NO_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O$$

Setul complet de reacții posibile, precum și detalii privind catalizatorii utilizați și mecanismul de acțiune al acestora au fost prezentate în paragraful 2.2.3.1. In această secțiune se vor face referiri doar la aspectele aplicative ale metodei *SCR-NOx*.

In țările puternic industrializate (in particular SUA și Japonia), numărul unităților de depoluare bazate pe această tehnică este impresionant. De exemplu, se estimează că în anul 2000 o treime din producția de amoniac a SUA va fi consumată în aplicații *SCR* [210]. In categoria surselor poluante, care pot fi echipate cu sisteme *SCR-NOx*, se includ în principal unități cu profil chimic (ex. fabrici de acid azotic) și toate instalațiile în care se realizează arderea combustibililor fosili (centrale termice și electrice, generatoare de abur, boilere, incineratoare, cuptoare etc).

Una dintre primele tehnologii SCR, dezvoltată de *Didier Engineering* (Germania -1965), urmărea reducerea cantității de NO_x utilizând un catalizator Fe_2O_3/Cr_2O_3 [211]. Sistemul, care a fost în funcțiune până în anul 1978, era operat la 270-330°C, la o presiune de 1-10 bar.Cele mai multe procese de tip *SCR* au fost însă dezvoltate în Japonia, liderul mondial al acestor tehnologii. Cercetările, care în aceasta țară au demarat în anul

Scanned with OKEN Scanner

1972, au lansat ca prime sisteme catalitice Fe_2O_3, Cu/Al_2O_3 și V_2O_5/Al_2O_3. Toți, acești catalizatori pot fi utilizați doar în absența SO_2, care favorizează formarea sulfaților. In 1975, firma Hitachi a introdus catalizatorul de tip V_2O_5/TiO_2, rezistent la prezența oxizilor de sulf. Catalizatorii pe bază de platină s-au dovedit activi doar până la 250°C. Mai recent, catalizatorii zeolitici au dovedit calități excelente în *SCR-NOx* la temperaturi de peste 350°C [212].

O listă mai completă a producatorilor de catalizatori, compoziția generală a catalizatorilor, structura suportului și temperaturile de operare sunt prezentate în tabelul 2.17.

Tabelul 2.17. Tehnologii catalitice *SCR-NOx* [212].

Compania	Catalizatori	Temp.de operare,°C
Babcock Hitachi	V/Ti/Foi metalice	240-415
Camet	Metale prețioase/Monolit metalic	225-275
Cormetech	V/Ti/Monolit extrudat	200-450
Engelhard	Metale prețioase/Monolit ceramic	175-320
	V/Ti/Monolit ceramic	300-440
	Zeolit/Monolit ceramic	440-590
Hitachi Zosen	V/Ti/Monolit extrudat	330-420
	V/Ti/Plasă de sarmă	330-420
IHI	V/Ti/Monolit extrudat	200-400
JMI	V/Ti/Monolit metalic	340-425
KHI	V/Ti/Monolit extrudat	300-400
MHI	V/Ti/Monolit extrudat	200-400
Norton	Zeolit/Monolit extrudat	220-520
Steuler	Zeolit/Monolit extrudat	300-520
UBE	V/Ti/Monolit extrudat	250-400

Principalele clase de catalizatori utilizați pot fi clasificate, în funcție de temperatura de operare astfel:

⇒ catalizatori pentru temperaturi joase (175-250°C): platina,
⇒ catalizatori pentru temperaturi medii (300-450°C): vanadiu,
⇒ catalizatori pentru temperaturi înalte (350-600°C): zeoliți.

Sistemele SCR *operate la temperaturi joase* sunt puțin aplicate deoarece folosesc catalizatori pe bază de platină (metal foarte scump), iar domeniul optim de temperatură este foarte îngust (175-225°C). Prin crește-

Scanned with OKEN Scanner

rea temperaturii, ponderea reacţiilor secundare (ex. conversia amoniacului la azot sau la oxizi de azot) devine importantă şi selectivitatea procesului scade considerabil. Un tip special de *SCR* la temperaturi joase a fost elaborat pentru echiparea instalaţiilor de fabricare a acidului azotic. Se lucreaza la temperaturi de 180-200°C, cu injectie de amoniac. Convertizorul catalitic este format din patru straturi: două conţinând $CuO\text{-}NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi două $Pt//\gamma\text{-}Al_2O_3$. La o viteză spaţială a gazelor de 15 000 h^{-1}, se obţin conversii ale NO_x de 92-95% [213].

Pentru *operarea la temperaturi medii* (260-450°C), au fost dezvoltate numeroase tehnologii (tabelul 2.17) bazate pe catalizatori de tip V_2O_5/TiO_2. Domeniul relativ larg de temperatură, precum şi diferenţa de preţ faţă de catalizatorii cu platină, sunt elemente ce au impus aceste tehnologii de tratare *SCR-NOx*. Utilizarea oxidului de titan ca suport (în loc de alumină) evită formarea sulfaţilor în condiţiile tratării gazelor reziduale cu un conţinut mare de oxizi de sulf. Catalizatorii pe bază de titan sunt însă sensibili la temperaturi mai mari de 475°C. In aceste condiţii, faza activă a TiO_2 (*anatas*), cu o suprafaţa specifică de 80-120 m^2/g, trece ireversibil în *rutil*, a cărui suprafaţă specifică este mai mică de 10 m^2/g.

Operarea la temperaturi ridicate se realizează în prezenţa catalizatorilor pe bază de zeoliţi sintetici. Activitatea mordenitului (zeolit cu raport SiO_2/Al_2O_3 = 10) în reducerea selectivă a NO_x, la temperaturi mai mari de 450°C, a fost dovedită încă din anii 1970 [214]. Metoda înregistrează din ce în ce mai multe aplicaţii. Este important de subliniat faptul că, în timp ce Pt şi V_2O_5 prezintă câte un maxim de activitate în funcţie de temperatură, catalizatorii zeolitici realizează o conversie a NO_x continuu crescătoare cu temperatura (figura 2.5). Dacă aceşti catalizatori sunt operaţi la temperaturi foarte înalte (>600°C), în prezenţă de vapori de apă, pot avea loc procese de migrare a aluminiului din reţea (proces cunoscut sub numele de *dealuminare)*, fapt ce conduce la o dezactivare permanentă şi în final la colapsul structurii cristaline.

Catalizatorii sunt introduşi în *reactoare*, a căror dimensiune şi formă sunt alese în funcţie de natura gazelor de tratat şi de debite. Cel mai răspândit tip de aparat este realizat din elemente monolitice, tip fagure de albine. Suportul catalitic este cel mai adesea realizat din material ceremic (cordierit sau mulit), dar poate fi şi metalic. Pe acest suport se depun precursorii catalizatorilor, preparaţi în prealabil. De exemplu, un astfel de

Scanned with OKEN Scanner

precursor se obţine prin amestecarea unor oxizi (V_2O_5, WO_3, MoO_3) cu TiO_2 sau TiO_2/SiO_2. Materialul catalitic este mulat prin extrudere sau acoperire pe suportul ceramic sau metalic.Tehnica curent folosită constă în imersarea suportului într-o suspensie de precursor. In etapele următoare se realizează uscarea şi calcinarea în aer.

In funcţie de aplicaţiile catalizatorilor, au fost concepute şi alte tipuri de reactoare. De exemplu, un tip de reactor constă din doi cilindri concentrici, conţinând pe peretele interior V_2O_5/TiO_2, care sunt străbătuţi de fluxul gazos în care s-a injectat amoniac. Un alt model este realizat dintr-o bandă metalică în formă de rolă, sablată cu nisip, pe care s-a depus o pastă de TiO_2 şi MoO_3. Sunt de asemenea utilizate sistemele de tratare catalitică în două trepte. De regulă se fac combinaţii de catalizatori diferiţi, cum ar fi: V_2O_5/Al_2O_3, Pt-Au/Al_2O_3 sau Cu-Ni-Pt/Al_2O_3.

Tehnologii SCR-NOx. Aşa cum s-a arătat mai sus, principalele surse staţionare care pot fi echipate cu sisteme de tratare gaze *SCR-NOx* sunt instalaţiile care folosesc combustibili fosili: cărbuni, fracţii petroliere, gaze naturale. Alegerea compoziţiei şi structurii catalizatorului depinde esenţial de natura combustibilului. Cărbunii, a căror conţinut în cenuşă şi sulf este ridicat, vor genera gaze bogate în oxizi de sulf şi particule solide. Combustibilii gazoşi şi lichizi uşori vor produce însă gaze mult mai "curate". De aceea, spre exemplu, tehnologia de depoluare pentru o centrală termică este

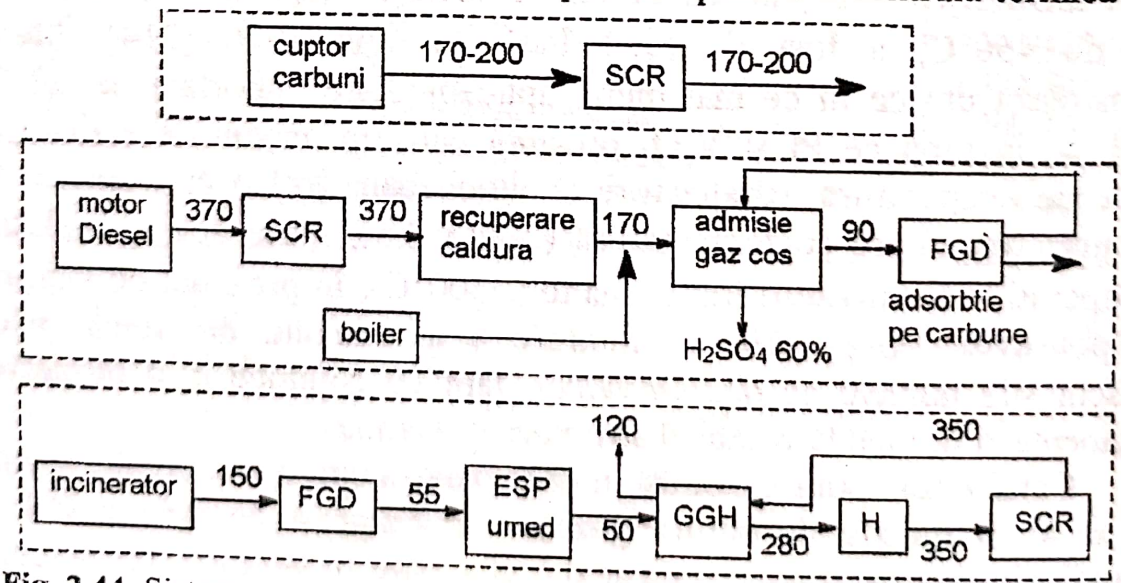


Fig. 2.44. Sisteme pentru tratarea efluentilor gazoşi; SCR - Reactor SCR; FGD - Desulfurizator; ESP - Filtru electrostatic; GGH - Schimbător de căldura gaz-gaz; H - încălzitor; Cifrele indică temperaturile gazelor (în °C).

diferită de cea utilizată la o turbină cu gaze. Succesiunea operațiilor în tratarea gazelor este de asemenea diferită, în funcție de tipul de sursă. In figura 2.44 sunt prezentate câteva sisteme de epurare a efluenților gazoși.

A. Centrale termice și electrice alimentate cu cărbuni sau fracții lichide grele. Gazele de ardere produse de centralele termice și electrice sunt foarte bogate în substanțe poluante (în special NO_x și SO_x) și în particule solide (cenușa, negru de fum). Acești efluenți pot fi trimiși direct la instalația de conversie selectivă a oxizilor de azot sau sunt în prealabil tratați în vederea limitării conținutului în praf sau compuși cu sulf. In funcție de "calitatea" gazelor ce urmează a fi tratate catalitic, reactorul SCR poate ocupa trei poziții diferite pe fluxul de gaze (fig. 2.45) [215]. Aceste poziții corespund unor alimentări cu gaze: (a) - bogate în praf, (b) - conținut redus în praf și (c) - curate (lipsite de praf și sulf).

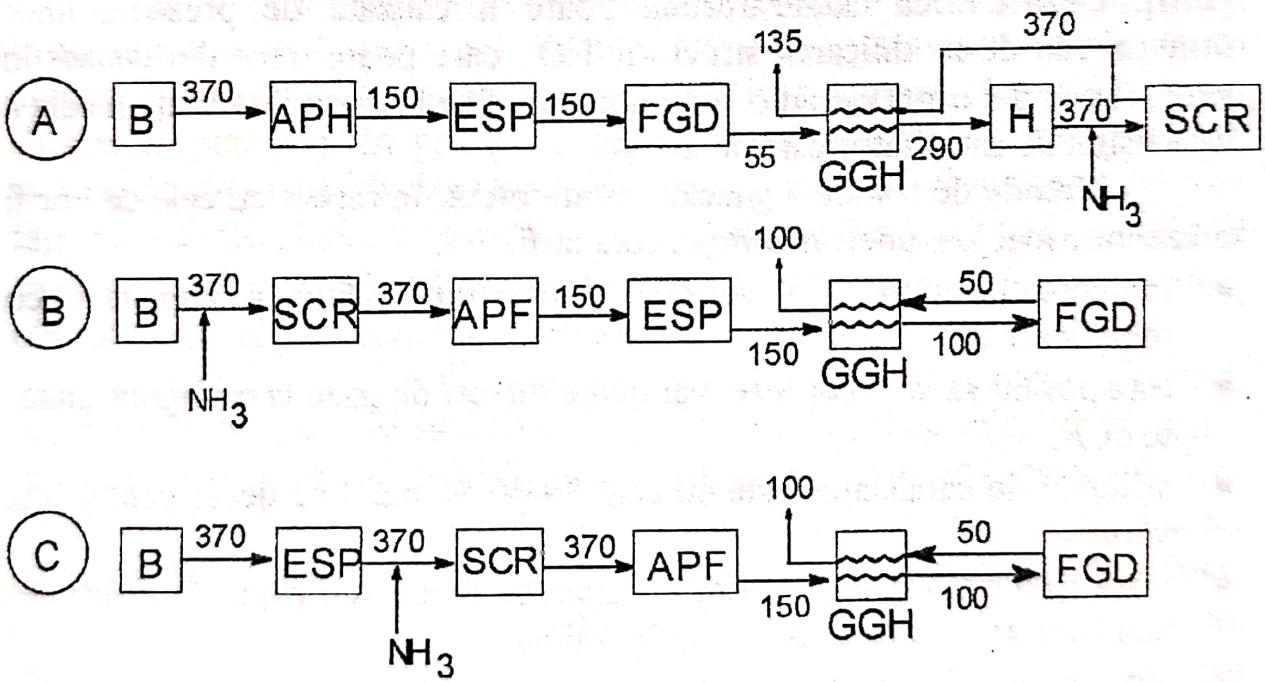


Fig. 2.45. Pozițiile reactorului SCR într-o instalație de depoluare [236]. *A - gaz curat; B - gaz bogat în praf; C - conținut redus în praf*, **Legenda**: B - boiler; SCR - Reactor SCR; FGD - Desulfurizator; ESP - Filtru electrostatic; GGH - Schimbător de căldura gaz-gaz; H - încălzitor; APF - preîncălzitor aer. Cifrele indică temperaturile gazelor (în °C).

Tratarea gazelor "curate". In această variantă de operare reactorul *SCR* este plasat la capătul traseului străbătut de gaze (de unde și numele de sistem *tail end).* Gazele supuse tratării catalitice sunt lipsite de praf și

compuşi cu sulf sau halogen, acestea fiind reţinute cu ajutorul unor echipamente speciale (filtre electrostatice, scrubere etc.) situate în amonte. La ieşirea din aceste aparate temperatura gazelor este de doar 70°C. Ajustarea temperaturii la valoarea impusă de conversia catalitică (min. 350°C) se face cu un consum de energie externă (ex. gaze de combustie).

Intrucât riscul colmatării este foarte mic, se folosesc catalizatori cu densitate mare (200 cpsi, canale per square inch), ceea ce permite utilizarea unui reactor cu volum redus. Speciile catalitice active sunt V_2O_5/TiO_2 sau zeoliţii sintetici. Se poate sublinia faptul că primii sunt utilizaţi în special în Japonia, în timp ce în SUA şi Europa tendinţa este spre folosirea zeoliţilor. In general se lucrează la temperaturi mici (300-350°C), pentru a minimiza consumul energetic la încălzirea gazelor. Conversia oxizilor de azot depăşeşte 95 %, iar conţinutul în amoniac la ieşire este de doar 10 ppm. [216]. Dezactivarea catalizatorului poate fi cauzată de prezenţa unor otrăvuri sau de modificarea structurii TiO_2, care poate trece din *anatas* în *rutil*, acesta din urmă având o suprafaţă specifică foarte mică. Viaţa medie a unui astfel de catalizator este de 4-5 ani.

Metoda de tratare a gazelor curate oferă, în raport cu cele ce vor fi prezentate mai jos, unele *avantaje*, cum ar fi:

- montarea unităţii *SCR* se face foarte rapid, fără a impune vreo modificare în proces;
- este posibil să se racordeze mai multe fluxuri de gaze la o singură unitate *SCR*;
- volumul de catalizator este cu cca. 30-40 % mai mic decât pentru alte variante;
- viaţa catalizatorului este lungă, deoarece el nu este expus la eroziunea solidelor sau la otrăvirea cu sulf şi halogeni;
- schimbarea catalizatorului este foarte uşor de realizat.

In ciuda avantajelor menţionate, aplicaţiile practice ale acestei tehnologii sunt limitate, datorită consumului de energie necesar pentru a încălzi gazele de tratat.

Tratarea gazelor cu un conţinut redus de praf. Aceasta este o variantă intermediară, în care reactorul *SCR* este plasat după un filtru electrostatic (figura 2.45) cu rol de a reţine cea mai mare parte din particulele solide conţinute în gazul brut. Convertizorul catalitic utilizat în acest proces este de tip monolit fagure, cu densitate medie (11-50 cpsi), pe care sunt

Scanned with OKEN Scanner

depuse speciile active: V_2O_5/TiO_2, zeoliți sintetici, sau chiar o combinație a acestora [216]. Temperatura de operare este de 300-450°C, fiind funcție de conversia totală a NO_x și de conținutul în compuși cu sulf. Dacă acest conținut este ridicat, atunci procesul este operat la temperatură joasă, pentru a limita formarea SO_3 (prin oxidarea SO_2). In unele cazuri se adaugă la catalizator promotori de Mo sau W, pentru a inhiba reacția amintită [217]. Viteza spațială, reglată în funție de compoziția gazelor, poate varia în domeniul 5000 - 10 000 h^{-1}. Dezactivarea catalizatorilor poate fi cauzată de unele otrăvuri sau de pulberea foarte fină care trece de filtrele electrostatice și care se depune în pori sub formă de sulfați alcalini. Viața medie a unui catalizator utilizat în aceste procese este de 3-4 ani.

Tratarea gazelor cu un conținut ridicat în praf. In această variantă, unitatea SCR este plasată în imediata vecinătate a cazanului, între economizor și preîncălzitorul de aer (figura 2.45). Gazul brut de la cazan, înainte de a intra în reactorul de conversie NO_x, este doar amestecat cu agentul reducător (amoniacul), fără a suferi alte tratamente (desulfurare sau eliminarea prafului). In prezent aceste sisteme de tratare (cunoscute sub numele de *sisteme high dust)* sunt cele mai utilizate, în primul rând datorită faptului că temperatura gazelor corespunde temperaturii de operare a catalizatorului (350-450°C). Marea problemă a acestor sisteme o constituie efectul eroziv al solidelor prezente în gaze.

Catalizatorii utilizați sunt de tip V_2O_5/TiO_2 sau zeoliti sintetici, suportați pe un material în formă de fagure, cu densitate mică (9-11 cpsi). In compoziția catalizatorilor pot intra și alte specii, cum ar fi oxizi (Ni, Co, Cu, Cr, U, Mo, Sn) sau metale (Ag, Be, Mg, Zn, B, Al etc) [218]. Aceste componente se introduc cu scopul de a ameliora performanțele catalizatorului (limitează acțiunea catalitică în reacția $SO_2 \rightarrow SO_3$, crește rezistența mecanică la acțiunea abrazivă a solidelor, diminuează consumul de amoniac).

Suportul trebuie să prezinte canale largi, pentru a evita colmatările și căderile mari de presiune. Se recomandă o dispunere a catalizatorului în 3-4 straturi (pe verticală), și un strat fals (din material inert) plasat la intrarea gazelor. Așezarea pe verticală diminuiază acumulările de cenușă în canalele convertizorului, iar stratul fals are rolul de a proteja catalizatorul de efectele erozive ale particulelor solide. Curgerea gazelor este descendentă, pentru a limita acumulările de praf în reactor. Uneori straturile catalitice sunt prevă-

Scanned with OKEN Scanner

zute cu dispozitive de suflare, pentru a purja periodic depozitele solide acumulate în canalele suportului catalitic.

Un catalizator *SCR* obișnuit convertește peste 80% din NO_x inițiali, iar conținutul de NH_3 la ieșire este de doar 5 ppm. Dezactivarea catalizatorilor poate fi cauzată de:

- acumulările de cenușă;
- depunerile de oxizi metalici alcalini sau alcalino-pământoși;
- compușii cu sulf: sulfați de Ca, Mg, Ba pot bloca cca. 50-65% din volumul porilor [217].

Pentru anumiți combustibili, se poate realiza o otrăvire ireversibilă cu arsen. Viața medie a unui catalizator este de 2-3 ani, dar periodic trebuie efectuate purjări pentru îndepărtarea depunerilor de praf.

In tabelul 2.18 este prezentată o comparație între sistemele de tratare a gazelor cu mult praf (HD = high dust) și a celor cu un conținut redus de praf (LD = low dust).

Tabelul 2.18. Comparație între sistemele HD și LD de tratare a gazelor

	HD	LD
Eroziunea catalizatorului cu praf	++	-
Depuneri de cenușă în reactor	-	+
Depuneri de sulfat de amoniu în preîncălzitorul de aer	-	+
Cheltuieli cu filtrul electrostatic (ESP)	-	+
Natura ESP		
- pentru cărbuni cu mult sulf	+	-
- pentru cărbuni cu puțin sulf	-	+

Sistemele HD sunt preferate celor de tip LD din următoarele motive:

- un filtru electrostatic, operat la temperaturi coborâte (sistem HD) este mai ieftin decât cel operat la cald (sistem LD);
- depunerile de NH_4HSO_4 în preîncălzitorul de aer pentru sistemele HD sunt prevenite datorită efectului de curățire al prafului din gaze;
- particulele fine care trec prin filtru aderă ușor la un catalizator cu canale înguste specifice sistemelor LD;

Mai mult, s-a constatat că cenușa (prezentă din abundență în sistemele HD) are chiar un efect catalitic în conversia oxizilor de azot [219].

Scanned with OKEN Scanner

B. Turbine cu gaze. Combustibilii utilizați în funcționarea turbinelor sunt gazele naturale sau fracțiunile lichide ușoare. Prin arderea acestora rezultă un efluent gazos lipsit de cenușă și sulf, care nu ridică probleme serioase în faza de conversie catalitică a oxizilor de azot. In figura 2.46 este prezentat schematic un sistem *SCR-NOx* plasat pe fluxul de gaze al unei turbine.

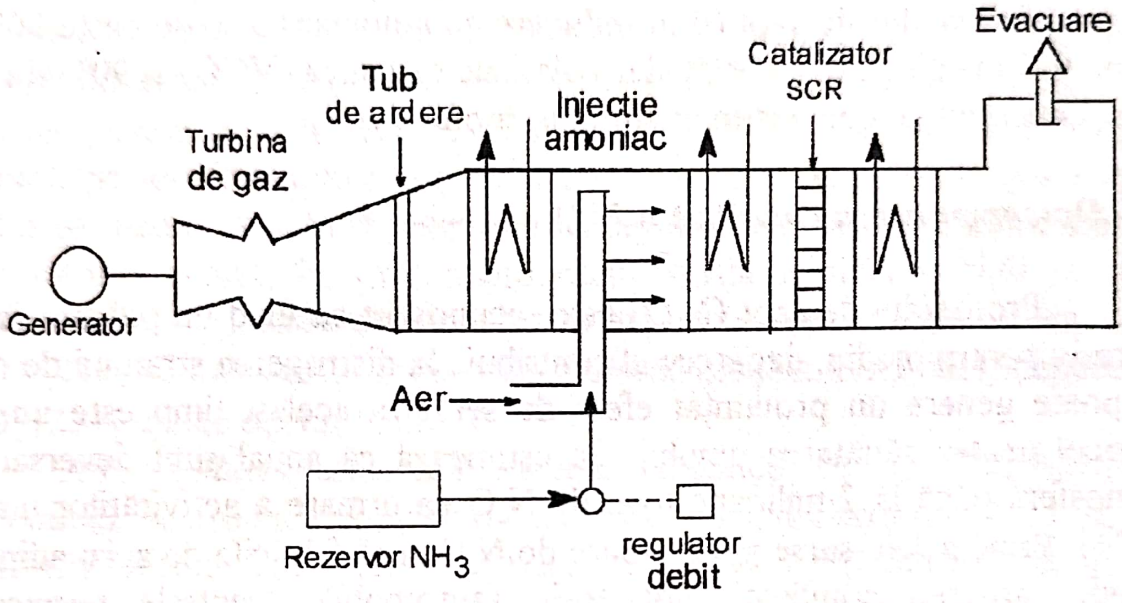


Fig. 2.46. Sistem *SCR-NOx* pentru o turbină cu gaze

Stratul de catalizator este situat în zona de recuperare a căldurii gazelor, pentru a se asigura temperatura optimă de operare. Catalizatorul de tip V_2O_5/TiO_2, depus pe un suport ceramic sau metalic, funcționează la o temperatură de aproximativ 400°C, în timp ce zeoliții, extrudați sau depuși pe suport ceramic, pot fi utilizați la peste 500°C. Lipsa impurităților mecanice din gaze, permite utilizarea de suporturi catalitice cu densitate mare (peste 200 cpsi), fapt ce determină o reducere considerabilă a volumului total al stratului de catalizator și implicit, o creștere a vitezei volumice a gazelor (20 000 - 40 000 h^{-1}). In aceste condiții operatorii, se realizează conversii ale oxizilor de azot de peste 95 % (mai puțin de 9 ppm NO_x la ieșire) și un conținut maxim de amoniac în gaze de 10 ppm. Viața unui catalizator este de 5-6 ani, deoarece dezactivarea datorită impurităților este minimă. Doar fosforul și zincul (din uleiul de ungere al compresoarelor) pot fi responsabile de dezactivarea discretă observată în acest caz.

C. Reactor SCR cu strat fluidizat. Un nou proces SCR a fost comercializat începând cu anul 1992 pentru unitățile cu profil chimic [220]. Procesul utilizează un reactor cu catalizator în strat fluidizat, care permite conversia simultană a VOC, NO_x și CO. Catalizatorul este pe bază de oxizi metalici (compoziție exactă necunoscută) depuși pe sfere ceramice, cu diametrul de 1/8 inch, rezistente la abraziune. Sisemul este operat la o viteză volumică de 4 000 - 16 000 h^{-1} și temperaturi de 275-350°C. Conversia oxizilor de azot (prin reducere cu amoniac) este de peste 90% în condițiile menționate, iar 99% din volatilele organice (VOC) și 90% din CO sunt concomitent convertite în compuși inofensivi.

♦ *Descompunerea catalitică a N_2O*

Protoxidul de azot (N_2O) este recunoscut ca fiind un poluant foarte agresiv pentru mediu, deoarece el contribuie la distrugerea stratului de ozon și poate genera un pronunțat efect de seră. In același timp este un real pericol pentru sănătatea omului. Se estimează că anual sunt deversate în atmosferă până la 7 milioane tone de N_2O ca urmare a activităților umane [221]. Principalele surse generatoare de N_2O sunt fabricile de acizi adipic și azotic, arderea combustibililor fosili (automobile, centrale termice și electrice etc), combustia biomasei și fertilizarea solului (tabelul 2.19)

Tabelul 2.19. Surse generatoare de N_2O [222-226]

Sursa	ktone/an
Fabricarea acidului adipic	545
Fabricarea acidului azotic	280-370
Fertilizarea solului	100-2200
Arderea combustibililor fosili (surse staționare)	190-520
Arderea combustibililor fosili (surse mobile)	400-850
Arderea biomasei	500-100

La fabricarea acidului adipic, pentru fiecare moleculă de produs rezultă, o moleculă de protoxid de azot, conform reacției:

$$\underset{\textit{ciclohexanol}}{C_6H_{11}\text{-}OH} + 2\,HNO_3 \longrightarrow \underset{\textit{acid adipic}}{HOCO\text{-}(CH2)_4\text{-}COOH} + N_2O + 2\,H_2O$$

Eliminarea N_2O din gazele rezultate în aceste procese se realizează în mod obișnuit prin procedeele clasice, prezentate mai sus: *NSCR* sau *SCR*. In pa-

ragraful 2.2.3.1 a fost prezentată o metodă foarte interesantă de conversie a N_2O, bazată pe simpla reacție de descompunere:

$$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$$

In prezența unor catalizatori speciali (metale, oxizi, zeoliți) s-au obținut rezultate încurajatoare pentru eventuale aplicații practice de amploare.

Marii producători de acid adipic (*DuPont, ASAHI, BASF, Bayer, Rhone-Poulenc*) și-au unit eforturile în vederea dezvoltării unor astfel de procese și se estimează că în anul 1998 ele vor fi definitivate [227]. *DuPont* și *UOP* au elaborat împreună un proces (*ElimiNOx*) de descompunere a N_2O din gazele de la fabricarea acidului adipic [228].Catalizatorul *UOP* se bazează pe un sistem binar de oxizi metalici, la care s-au adăugat metale prețioase, pentru a coborî temperatura de operare. Se poate lucra atât cu catalizator granulat, în strat (când concentrația minimă a N_2O în gaze trebuie să fie 5 %), sau monolit (când se impune o concentrație de cca. 15% N_2O) [229]. Catalizatorul propus de *DuPont* conține CoO/NiO, depuse pe ZrO_2 [224] și este operat la 280°C.

Air Products utilizează sisteme catalitice de tip Co-ZSM-5 și hidrotalciți, pentru care au găsit o excelentă rezistență termică [223]. *BASF* și *ASAHI* propun catalizatori pe bază de Cu/Al_2O_3. O bună parte dintre rezultatele obținute sunt remarcabile. De exemplu, *DuPont* raportează conversii de peste 98% N_2O, la viteze volumice de cca. 20 000 h^{-1}, pentru o concentrație inițială de 10%. Viața unui astfel de catalizator este de peste un an [227].

O schemă de flux tipică unui proces de tratare a gazelor pentru o fabrică de acid adipic este prezentată în figura 2.47 [224,228].

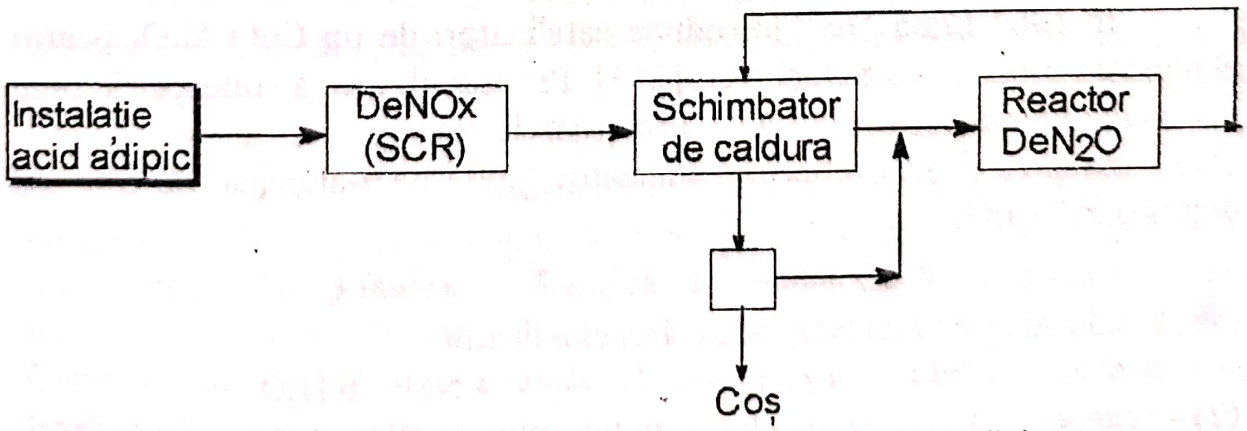


Fig. 2.47. Schema de tratare gaze la obținerea acidului adipic

O parte din gazele tratate și răcite sunt recirculate, pentru a corecta concentrația N_2O din fluxul de gaze brute. In mod obișnuit, temperaturile la intrarea și la ieșirea din reactorul de descompunere N_2O sunt de 450°C și respectiv 700°C, iar concentrația N_2O este de 12%. Căldura produsă în proces este recuperată în generatoare de abur.

In domeniul depoluării gazelor de la fabricarea acidului adipic, există și preocupări ce vizează valorificarea N_2O. Astfel, firmele *DuPont*, *Rhône-Poulenc* și *EER* studiază posibilitatea reoxidării N_2O la NO, și recircularea acestuia la fabricarea acidului azotic [224,227,230]. Până în prezent s-a reușit obținerea doar a 0,15 moli NO dintr-un mol de N_2O. O altă variantă constă în utilizarea N_2O ca agent selectiv de oxidare, în procese ca: benzen → fenol, metan → metanol, etanol → etanal, propanol → propanal, cuplarea oxidativă a metanului etc [231,232].

♦ *Conversia simultană a NO_x și SO_x*

Unele surse staționare, în special cele bazate pe cărbuni și fracții petroliere grele, emit gaze ce conțin concentrații importante de oxizi de azot și sulf. In majoritatea tehnologiilor actuale de depoluare, cele două noxe sunt convertite în etape și procese separate. Astfel, gazele de la termocentrale sunt tratate în unități *SCR* (pentru eliminarea NO_x) și respectiv *DeSOx* (pentru eliminarea SO_x). Există însă un mare interes pentru dezvoltarea proceselor care convertesc simultan NO_x și SO_x. Mai multe astfel de procese au fost propuse de-a lungul timpului, dar, fie eficiența slabă, fie complexitatea sau costurile ridicate, au limitat dezvoltarea lor pe scară largă.

In 1964 firma *Shell* introduce catalizatori de tip CuO/Al_2O_3 pentru eliminarea simultană a SO_2 și NO_x [233]. Procedeul, care a cunoscut în timp mai multe îmbunătățiri, comportă următoarele etape:

(1a) - oxidarea și adsorbția pe catalizator (sfere de γ-alumină, pe care s-a depus 6,5% CuO):

$$CuO + SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{400^0 C} CuSO_4$$

(1b) - reducerea NO cu NH_3 pe același catalizator

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \longrightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O$$

(2) - regenerarea catalizatorului sulfatat, prin încălzirea acestuia la 450-

500°C, într-un aparat special (regenerator), în prezență de gaz metan:

$$CuSO_4 + 1/2\ CH_4 \longrightarrow Cu + SO_2 + 1/2\ CO_2 + H_2O$$

(3) - recircularea catalizatorului la reactor, unde Cu^0 este rapid oxidat la CuO [234]:

$$Cu + 1/2\ O_2 \longrightarrow CuO$$

Reactorul este cu catalizatorul în strat fluidizat. Tehnologia este destul de complicată, presupunând mai multe etape distincte. Mai mult, s-a observat că prezența vaporilor de apă diminuează considerabil activitatea catalizatorului [235].

Mitsui Mining Co. a elaborat un proces bazat pe cărbune activ, care a fost dezvoltat și aplicat de firma *Bergbau-Forschung* în Germania (1976) [236]. SO_2 este adsorbit pe cărbune, care este în același timp catalizator pentru reducerea NO cu amoniac. Catalizatorul este regenerat termic (350-600°C), când se formează SO_2, CO_2, H_2O și N_2. Amestecul gazos, ce conține 20-30% vol. SO_2, este tratat într-un proces Claus, pentru a produce sulf, sau este convertit în acid sulfuric [237,238].

Procedeul *SNOx* (*Haldor-Topsoe*) combină de asemenea conversia NO_x și SO_x [239]. Oxizii de azot sunt transformați catalitic la N_2, cu amoniac, la 350-400°C. Ulterior, amoniacul rezidual este oxidat pe V_2O_5 la 420°C, împreună cu SO_2, CO și hidrocarburi. Trioxidul de sulf rezultat este transformat în acid sulfuric concentrat. O astfel de tehnologie este în funcțiune în Danemarca.

Procedeul *DeSONOx* (*Degussa*) este asemănător cu cel precedent. Catalizatorul *SCR* este însă de tip zeolitic, iar concentrația acidului sulfuric obținut este de doar 70%.

Procedeul *NOXOS* utilizează într-o primă etapă un adsorbant de tip alumină alcalinizată (γ-alumină, cu suprafață specifică mare, impregnată cu Na_2CO_3) [240]. Acest material este contactat, într-un reactor cu fluidizare, la 90-150°C, cu efluentul gazos de tratat, când NO_x și SO_x sunt transformați în NO_3^- și respectiv SO_4^{2-}. Adsorbantul uzat este regenerat cu hidrogen sau metan (la 610°C) pentru a îndepărta SO_2 și H_2S, care ulterior, printr-un proces de tip *Claus*, sunt convertite la sulf elementar. La această temperatură înaltă NO se elimină de pe catalizator și este recirculat la boiler. Concentrația oxidului nu va crește, deoarece reacția de formare a sa este reversibilă.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.2.2. Tehnologii de conversie a H_2S

Hidrogenul sulfurat, un compus extrem de toxic, este prezent în diferite produse, cum ar fi: gazele naturale, gazele de la rafinării sau de la prelucrarea termică a cărbunilor. Eliminarea H_2S din aceste gaze se face în mod obișnuit prin metoda *Claus*, prin care acesta este transformat în sulf elementar, un produs solid, inofensiv, cu valoare practică deosebită. Procesul are loc în două etape:

- oxidarea termică a unei treimi din H_2S la SO_2,
- reacția catalitică dintre H_2S și SO_2:

$$3\ H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2\ H_2S + SO_2 + H_2O$$
$$2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 3/x\ S_x + 2\ H_2O$$
$$3\ H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow 3/x\ S_x + 3\ H_2O$$

Schema de principiu a procedeului *SULFREEN*, bazat pe aceste reacții, este prezentat în figura 2.48.

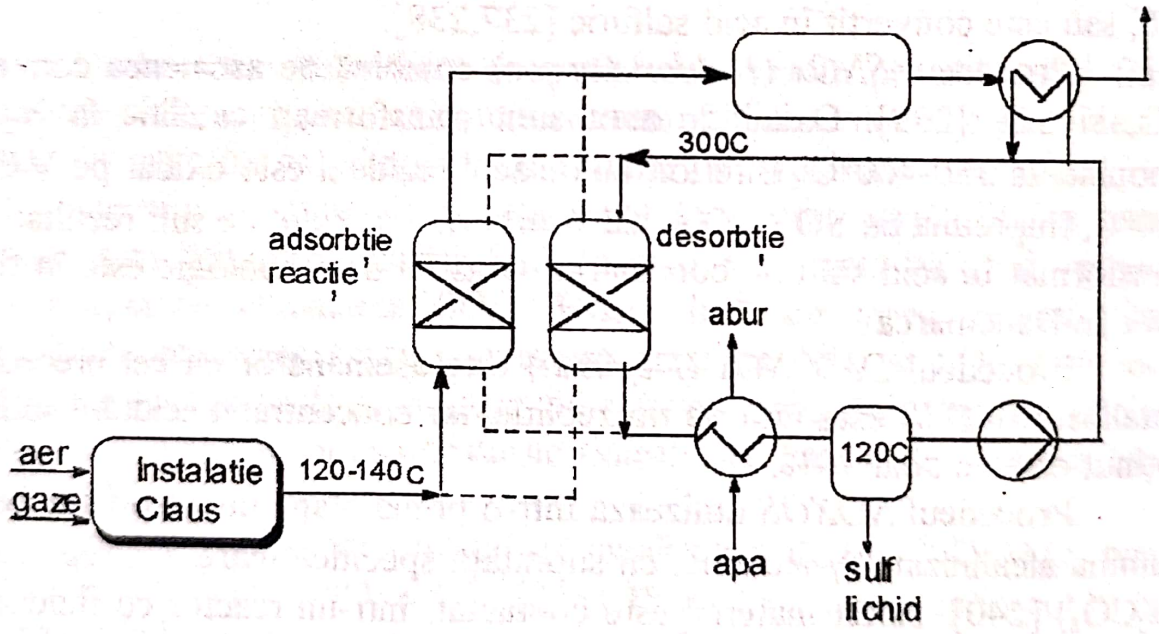


Fig. 2.48. Procedeul SULFREEN de conversie a H_2S

Reacțiile *Claus* decurg la temperaturi relativ joase: 120-140°C. Sulful elementar rezultat se fixează în porii aluminei utilizată drept catalizator. Procesul decurge ciclic, pe principiul reacție-regenerare. In etapa de regenerare se recuperează sulful prin purjare cu un gaz fierbinte. Toți compușii cu sulf (H_2S, COS, CS_2), care nu au fost convertiți la sulf elementar în procesul

catalitic, sunt oxidaţi la SO_2 (termic sau catalitic) într-un incinerator plasat la ieşirea gazelor din instalaţie.

2.3.2.3. Tehnologii pentru conversia CO şi HC

In funcţionarea centralelor termo-electrice, echipate cu turbine cu gaz, au fost introduse în ultima perioadă unele modificări, care vizează calitatea combustibililor şi modalitatea de ardere a acestuia. Astfel, în ideea lărgirii gamei de combustibili fosili, alături de gazele naturale şi gazele de sondă, au fost introduse fracţiuni petroliere lichide. Acestea din urmă au compoziţii foarte diverse şi conţin cantităţi importante de sulf. De curând, în procesul de combustie se injectează apă sau abur, pentru a coborî temperatura flăcării, în ideea reducerii emisiilor de oxizi de azot care se formează din N_2 şi O_2 la temperaturi înalte. Ca efect la aceste modificări, au crescut considerabil emisiile de CO şi hidrocarburi (HC). Intr-adevăr, s-a reuşit reducerea conţinutului de NO_x de la 150 ppm (vol) la 40 ppm, dar a crescut concentraţia în CO de la 10 ppm la 400 ppm.

In aceste condiţii se impune tratarea gazelor reziduale de la turbine, pentru a diminua conţinutul în CO şi HC. Catalizatorii utilizaţi în aceste procese trebuie să răspundă următoarelor cerinţe:

- să oxideze CO şi HC la CO_2,
- să nu catalizeze reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3,
- să reziste la acţiunea otrăvurilor din gaze.

♦ *Conversia monoxidului de carbon*

Rezultate foarte bune în conversia CO au fost obţinute pe un catalizator ce conţine 0,05-0,5% Pt dispersată pe γ-Al_2O_3, suportate pe un monolit ceramic (tip fagure) cu 100-400 cpsi [241-243]. Temperatura minimă de operare este de 150°C.

O schemă a instalaţiei de conversie catalitică a CO, pentru o turbină cu gaz, este prezentată în figura 2.49. Catalizatorul de oxidare poate fi plasat oriunde pe fluxul de gaze, dar se preferă spaţiul în care temperatura are o valoare ce permite utilizarea unui volum minim de catalizator. Catalizatorul este sub formă de module, care se aşează pe un schelet de forma unui perete, a cărui lăţime poate să atingă valoarea de 10 m.

Scanned with OKEN Scanner

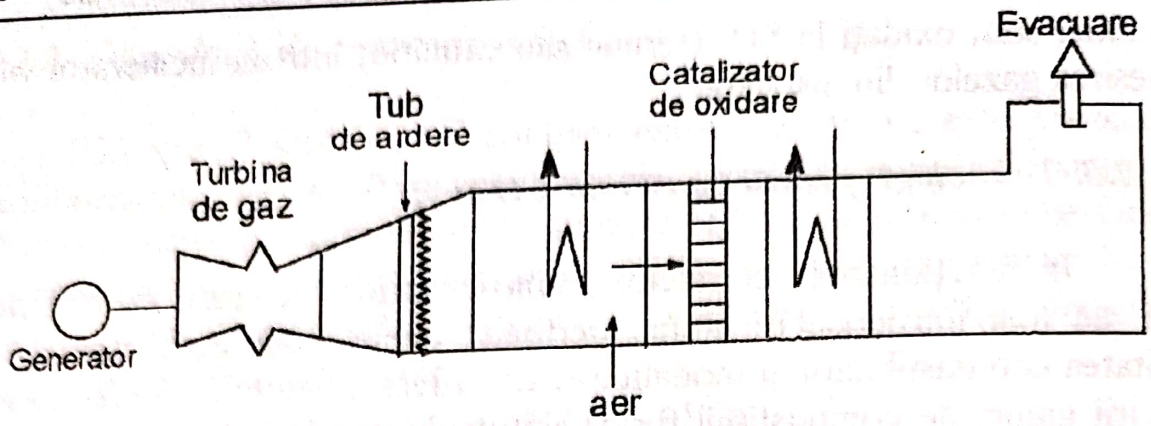


Fig. 2.49. Schema unei turbine cu convertizor catalitic de CO

Grosimea stratului de catalizator este de 7-15 cm. In funcţie de instalaţie, viteza volumică este de 100 000-300 000 h^{-1}, iar densitatea suportului catalitic, 100-400 cpsi. Căderea de presiune obişnuită prin peretele catalitic este de 25-250 mm col. apă [214]. Suportul catalitic poate fi ceramic sau metalic.

Formularea catalizatorului este însă diferită pentru un combustibil ce conţine sulf. Cerinţele impuse unui astfel de catalizator sunt de a minimiza conversia SO_2 la SO_3 şi de a fi rezistent la acţiunea acestor oxizi. Chemosorbţia SO_2 pe centrele active de Pt, la 300°C, inhibă reacţia de oxidare a CO. La 300-350°C, SO_2 este convertit la SO_3, care poate reacţiona cu alumina, formând $Al_2(SO)_4$ ce va bloca porii catalizatorului. Modificările necesare constau în folosirea altui material (ex.TiO_2) în loc de alumină şi adăugarea unor specii care să inhibe activitatea platinei în reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3.

- ***Conversia hidrocarburilor***

Indiferent de natura combustibilului folosit, gazele de ardere vor conţine hidocarburi nearse, precum şi compuşi de oxidare parţială (aldehide, alcooli etc), notate aici cu HC. In afară de metan (considerat netoxic şi nepoluant pentru atmosferă), toate celelalte componente trebuie eliminate din aceste gaze. Metoda folosită constă în conversia catalitică a acestor poluanţi la CO_2 şi apă. Natura componentelor ce se regăsesc în HC este funcţie de tipul de combustibil utilizat. Astfel, pentru un combustibil lichid, o pondere importantă (22-43%) în compoziţia HC o au etilena, propilena, acetilena şi formaldehida. Pentru gazul natural, ponderea majoritară o au

însă etanul și propanul. Natura sistemului catalitic, precum și condițiile de operare, trebuie deci adaptate în funcție de situație, deoarece activitatea catalizatorilor în reacția de oxidare depinde puternic de tipul de hidrocarbură. De exemplu, hidrocarburile saturate se oxidează mult mai greu decât hidrocarburile nesaturate, aromatice și aldehidele. Acestea din urmă sunt transformate cu conversii foarte bune chiar pe un catalizator tipic de eliminare a CO (tabelul 2.20).

Tabelul 2.20. Conversia speciilor HC reactive pe un catalizator de Pt standard

Compusul	Conversia, %
Monoxid de carbon	90
Acetilenă	86
Etilenă	85
Formaldehidă	77
Benzen	72
Toluen	71

Pentru oxidarea hidrocarburile saturate inferioare (metan, etan, propan, butan), care se găsesc în efluenții de la arderea gazului metan, sunt necesare condiții mult mai severe: catalizatori speciali și temperaturi mai ridicate. Introducerea de paladiu alături de platină îmbunătățește sensibil activitatea catalizatorului. Cu toate acestea, în prezența sulfului (chiar în cantitate mică), performanțele catalitice sunt reduse. De aceea au fost dezvoltate formule mult mai tolerante la acțiunea sulfului. Acești catalizatori conțin componente mai puțin reactive cu SO_3 decât γ-alumina, precum o serie de aditivi (Pd, Rh), capabili să reducă activitatea platinei în reacția de oxidare SO_2 la SO_3 [244]. Pentru o temperatură de 470°C, un catalizator rezistent la sulf poate realiza o conversie a propanului de 70%, în timp ce un catalizator standard (Pt/alumină) oxidează doar 20%.

Dezactivarea catalizatorilor. Există trei surse principale de otrăvire sau contaminare a catalizatorilor folosiți în depoluarea efuenților de la turbinele cu gaze: unele componente din combustibil, scurgeri accidentale de apă de la cazan și lubrifianți ai turbinei. Dintre aceștia, dioxidul de sulf din combustibilii lichizi este cel mai frecvent. In schimb, otrăvirea cu aditivi de la cazan sau uleiuri este mult mai severă.

Sulful prezent în gazele de combustie poate interacționa cu catalizatorul în două moduri:

Scanned with OKEN Scanner

- La o temperatură de cca. 300°C, SO_2 se adsorbe pe centrele active ale metalului și inhibă oxidarea CO și HC. Din această cauză cele mai multe procese sunt operate la temperaturi mai mici de 300°C.
- O cantitate importantă de SO_3 format va reacționa cu Al_2O_3, generând $Al_2(SO_4)_3$, care dezactivează catalizatorul. Aceste efecte pot fi limitate prin introducerea de aditivi care să minimizeze reacțiile de formare ale SO_3 și $Al_2(SO_4)_3$.

Aditivii conținuți în lubrifianții folosiți la turbină și în apa de alimentare a cazanului (ex. Zn, P, Ca etc), odată ajunși pe suprfața catalizatorului, provoacă o dezactivare puternică și ireversibă pe perioada de funcționare a turbinei. In ciuda unor modificări aduse sistemului catalitic, nu se cunoaște încă un catalizator imun la acțiunea acestor contaminanți. Singura soluție de menținere a conversiilor la valori acceptabile rămâne regenerarea periodică a catalizatorului. Regenerarea se face prin tratamente (de obicei la cald) cu soluții acide sau alcaline. In aceste condiții suporturile monolitice ceramice sunt preferate celor metalice, deoarece acestea din urmă pot fi atacate în timpul regenerării.

2.3.2.4. Tehnologii de conversie a compușilor organici volatili

Substanțele chimice organice intervin în majoritatea proceselor prin care se produc bunurile de consum obișnuite. Ele sunt prezente în aceste procese ca materii prime, solvenți, agenți de acoperire, produse de descompunere, pigmenți etc. In aceste aplicații există de obicei efluenți gazoși ce conțin concentrații reduse de compuși organici volatili (VOC), care trebuie eliminați în atmosferă.

Cele mai obișnuite surse staționare generatoare de VOC sunt: uzinele chimice, rafinăriile petroliere, fabricile de medicamente, uzinele de automobile și avioane, fabricile textile, imprimeriile, fabricile de componente electronice, instalațiile de depunere emailuri, vopsitoriile, sobele cu lemne, unitățile de producere a alimentelor. Organicele prezente depind de proces și includ: alcooli, aldehide, cetone, hidrocarburi, compuși halogenați etc. Metodele folosite în depoluarea acestor emisii se bazează pe următoarele operații:

- absorbție în lichide
- adsorbție pe solide

Scanned with OKEN Scanner

- precipitare
- filtrare
- condensare
- incinerare termică
- reținere pe membrane
- biodegradare
- ***incinerare catalitică***

Pentru a rămâne în contextul problematicii abordate de această lucrare, în continuare se vor prezenta doar aspecte legate de metoda care utilizează catalizatori, anume ***incinerarea catalitică.***

◆ ***Incinerarea catalitică***

Metoda incinerării catalitice a devenit foarte populară datorită faptului că ea este destul de flexibilă și economică în special pentru concentrații mici în compuși organici (ex. < 5 000 ppm, vol.). Reacția care stă la baza incinerării catalitice a volatilelor organice este de tipul următor:

$$VOC + O_2\,(aer) \xrightarrow{catalizator/temperatura} CO_2 + H_2O$$

Temperatura de operare depinde de natura și concentrația moleculelor organice, viteza spațială și compoziția alimentării. Valorile temperaturii de oxidare catalitică pentru principalii poluanți organici sunt prezentate în tabelul 2.21.

Tabelul 2.21. Temperaturile de oxidare catalitică a unor compuși organici [245].

VOC	Concentrația ppm	Temperatura de operare, °C
Acetaldehidă	240	350
Acetonă	410	350
Acroleină	500	180
Acid acetic	590	350
Acid butiric	370	20
Alcool butilic	330	260
Alcool etlic	550	350
Alcool izopropilic	230	280
Alcool metilic	830	150
Acetat de butil	480	350
Acetat de etil	350	350
Benzen	380	210
Butil-celosolv	50	300

Scanned with OKEN Scanner

Etil-celosolv	80	300
Fenol	380	300
Formaldehidă	410	150
Metil-celosolv	110	300
Metil-etil-cetonă	220	380
Metil-izobutil-cetonă	270	250
Toluen	320	210
Stiren	310	250
m-Xilen	270	210

Temperaturile de incinerare indicate în tabelul de mai sus sunt cu mult inferioare temperaturilor corespunzătoare inițierii termice (necatalitice) a oxidării. Acest fapt antrenează avantaje economice considerabile pentru oxidarea catalitică, prin diminuarea consumului de combustibili și utilizarea de materiale mai ieftine pentru construcția reactorului, coroziunea fiind mult diminuată.

Selecția materialelor catalitice pentru oxidarea VOC a constituit subiectul a numeroase studii., care au dovedit că metalele prețioase și oxizii metalici rămân catalizatorii cei mai performanți în aceste procese [246-253]. Platina și/sau paladiul sunt preferate datorită activității, rezistenței la dezactivare și comportării bune la regenerare. Oxizii metalici, cum ar fi Cr_2O_3, se folosesc doar în reactoare cu strat fluidizat, unde frecările dintre granule împiedică reținerea substanțelor contaminante pe suprafața lor [253]. Ca suporturi pentru speciile active se folosesc monoliții ceramici (cordierit) sau metalici (aluminiu sau oțel), cu 200-400 cpsi (channels per square inch). Structura de fagure oferă unele avantaje, cum ar fi căderea de presiune mică și o mare deschidere frontală, cu canale paralele. Performanțele unui catalizator de Pt depusă pe un suport monolitic, pentru câteva substanțe oganice sunt prezentate în figura 2.50 [245].

Formula și structura convertizoarelor catalitice de oxidare VOC sunt realizate, în principal în funcție de compoziția gazului de tratat. Faza activă conține de obicei 0,1-0,5 % Pt, dispersată pe γ-Al_2O_3 cu suprafață specifică mare. In anumite situații, pentru a îmbunătăți activitatea platinei, se adaugă cantități mici de Rh sau Pd. Amestecul metal-wash-coat este depus pe un suport monolotic, tip fagure. Pentru gazele ce conțin praf, diametrele canalelor suportului sunt mai mari (100 cpsi), pentru a diminua căderile de presiune. Volumul de catalizator depinde de gradul de conversie impus.

Scanned with OKEN Scanner

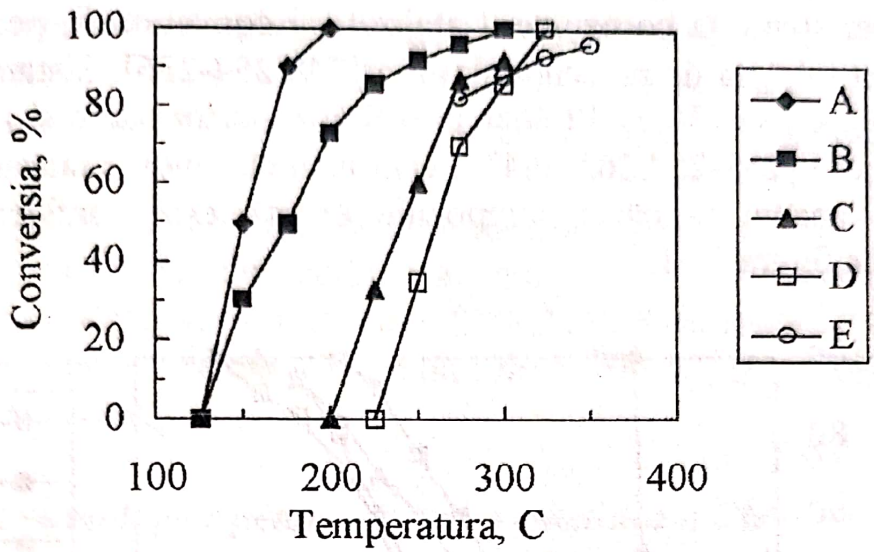


Fig. 2.50. Performanțele catalizatorilor de platină în oxidarea VOC; A-Metanol, etanol, izopropanol, butanol; B-Toluen; C-Metil-etil-cetonă, D-Acetonă; E-Acetat de etil, propil, izobutil.

De exemplu, la o viteză spațială de 30 000 h^{-1} și un suport cu 200 cpsi, conversia este de 99%, în timp ce pentru 60 000 h^{-1} aceasta va fi de 90%. Pentru situațiile în care sulful este prezent în concentrații apreciabile (> 50 ppm), alumina este înlocuită de TiO_2, un material mai puțin reactiv (nu reacționează cu SO_3 pentru a forma sulfați). O altă posibilitate de a preveni inactivarea cu sulf, constă în operarea la temperaturi ridicate, când derivații cu sulf nu se adsorb pe centrele active. Gazele lipsite complet de sulf pot fi oxidate catalitic și pe catalizatori conținând CuO sau Co_2O_3, pe suport de γ-Al_2O_3. Marii furnizori de catalizatori pentru oxidarea VOC sunt: *Allied Signal, Degussa, Haldoe-Topsoe, Johnson Matthey, Nikki Universal, W.R. Grace, ARI, Engelhard Corporation, Hereaus, Prototech/United Catalyst* și *Nippon Shokubai* [261].

Compușii halogenați constituie o clasă foarte importantă de poluanți de tip VOC. Efectele pe care acești poluanți le au asupra mediului, precum și o incursiune în literatura de specialitate, privind posibilitățile de eliminare catalitică a lor, au fost prezentate în paragraful 2.2.3. Oxidarea catalitică a derivaților halogenați decurge după o reacție de tipul următor:

$$C_xH_yCl + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + HCl$$

Formarea acidului halogenat impune montarea unui scruber și folosirea de materiale rezistente la coroziune. Catalizatorii convețională, pe bază de Pt sau Pd, sunt inhibați de prezența clorului [248,254-256]. Sisteme catalitice conținând Cr_2O_3 sau V_2O_5+Pt sunt însă foarte performante și rezistente în aceste procese [258-257,262-264]. Performanțele unui catalizator pe bază de platină-vanadiu (a cărui compoziție exactă este confidențială) sunt prezentate în figura 2.51.

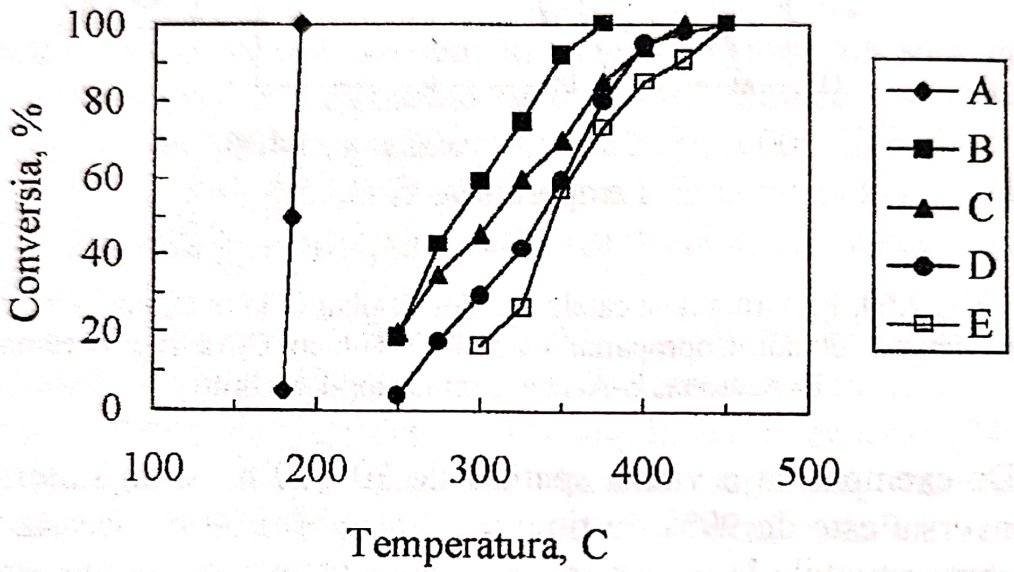


Fig. 2.51. Performanțele unui catalizator pe bază de Pt în conversia compușilor organici halogenați; A-Toluen, B-clorbenzen, C-Clormetan, D-Clorură de metilen, E-Tri- și tetra-cloretilenă.

Se poate constata că există diferențe de reactivitate, în funcție de structura substratului, iar derivații halogenați sunt mai puțin reactivi decât toluenul.

In ultimii ani au fost comercializate și alte sisteme catalitice și procese, capabile să realizeze depoluarea unor efluenți ce conțin hidrocarburi și derivați halogenați. Astfel, pentru tratarea gazelor rezultate la obținerea clorurii de vinil, se folosește un catalizator bifuncțional Pt-Pd, depus pe γ-Al_2O_3, care realizează o conversie de 99% a hidocarburilor clorurate (la 580-680°C și 10 000 h^{-1}) [257]. La intrarea în reactor este plasat un strat de alumină, special tratată, pentru a rezista la acțiunea ionilor clor. Rolul său este dublu: ajută la descompunerea hidrocarburilor aromatice și a unor hidrocarburi clorurate, la 350-380°C, și protejează Pt și Pd de solidele pe care le reține.

Catalizatorii pe bază de titan au dovedit bune performanţe în oxidarea compuşilor organo-halogenţi. Astfel, TiO_2 depus pe suport monolitic poate converti 99% CCl_4, la 289°C. Combinaţia TiO_2-V_2O_5-WO_3-SnO_2-Pt realizează 99% conversie CCl_4, la 280°C şi 99% benzen, la 305°C [267].

Un proces interesant, care utilizează oxizi de cupru şi mangan, depuşi pe carbonat de sodiu, a fost dezvoltat pentru oxidarea hidrocarburilor clorurate şi fluorurate [258,259]. S-au raportat conversii de 98%, pentru viteze spaţiale ale gazului de 6 700 h^{-1}, şi o temperatură de intrare de 250-400°C.

- ***Sisteme tehnologice pentru oxidarea catalitică a VOC***

Deşi sunt construite în funcţie de cerinţele concrete ale utilizatorului, sistemele de oxidare catalitică a VOC au, în general, aceleaşi componente: filtru, reactor cu catalizator, preîncălzitor, instrumente de control, echipamente analitice, schimbătoare de căldură, etc. In mod obişnuit, aceste echipamente sunt instalate compact, într-o structură unitară, ce permite o implementare facilă în proces.

In figura 2.52 sunt schematizate două configuraţii standard (cu şi fără preîncălzirea efluentului) utilizate în incinerarea catalitică a volatilelor organice.

Dezactivarea şi regenerarea catalizatorilor Catalizatorii de oxidare sunt mai puţin expuşi la procese de dezactivare termică, în schimb dezactivarea chimică este frecvent întâlnită. Mecanismul obişnuit este cel de *blocare*, în care rezidiile conţinute în gaze se depun pe suprafaţa catalizatorului. Aceste materiale contaminante constau din pulberi, organice carbonizate sau materiale anorganice (Zn, P, Ca), rezultate din descompunerea unor aditivi conţinuţi în lubrifianţi. Prin depunerea pe suprafaţa catalizatorului, aceste materiale blochează accesul reactanţilor în pori sau spre centrele active. Pentru regenerarea catalizatorilor pot fi aplicate diverse tehnici. Cele mai obişnuite constau în spălarea chimică, prin care se dizolvă selectiv impurităţile, fără a afecta materialul catalitic. In majoritatea cazurilor, prin regenerare se reface activitatea iniţială a suprafeţei.

Scanned with OKEN Scanner

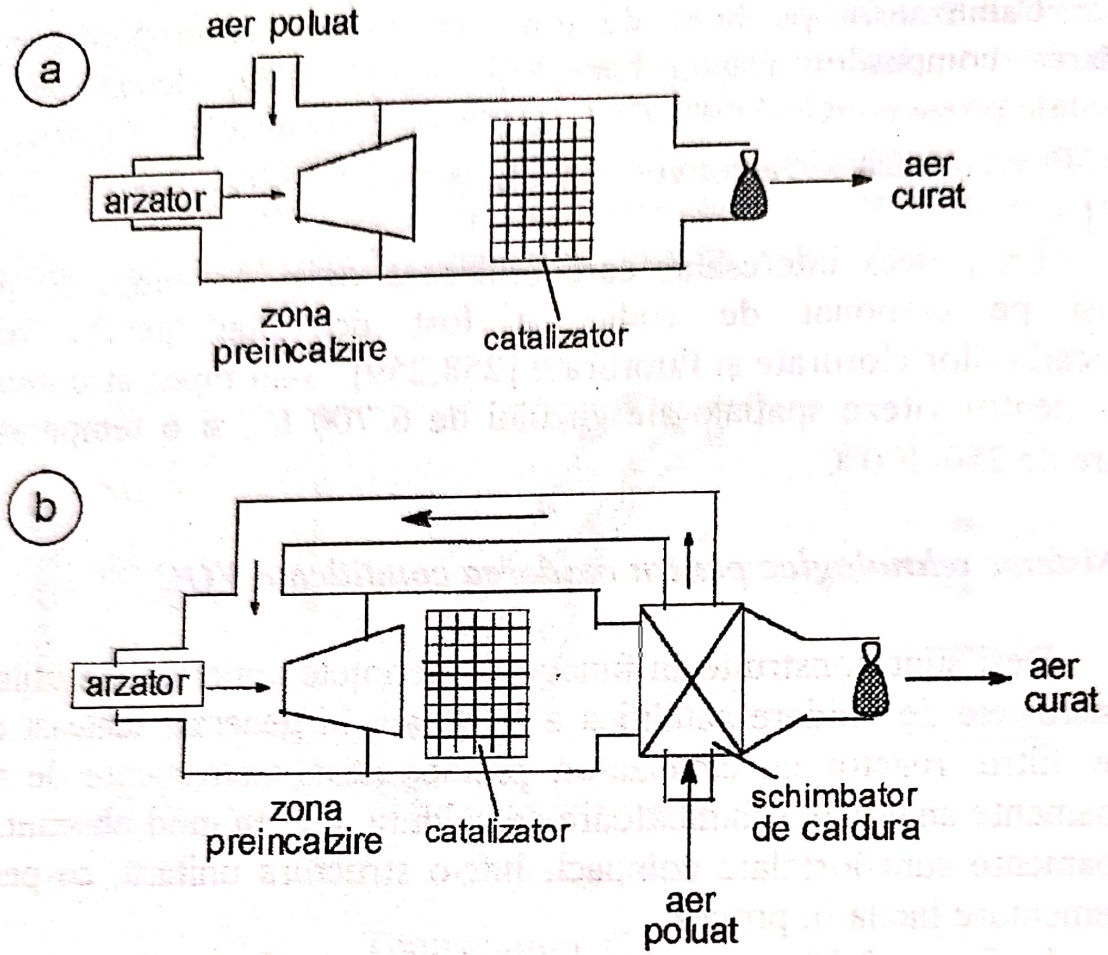


Fig. 2.52. Sisteme de oxidare catalitică a VOC: (a) - fără recuperator ; (b) - cu recuperator de căldură.

Soluţiile de spălare sunt formate din acizi sau baze slabe şi agenţi de chelatizare. In condiţii normale, cu regenerări periodice, un catalizator de oxidare VOC funcţionează 5-10 ani. In tabelul 2.22 sunt prezentate câteva date referitoare la regenerarea catalizatorilor din unele instalaţii comerciale.

Tabelul 2.22. Date privind regenerarea catalizatorilor industriali [260].

Domeniul industrial	VOC	Metoda de regenerare	Conversii (%)* Xd	Xi	Xr	Vârsta cat., (ani)
Vopsitorii auto	Toluen, xileni, MEK	acid	71	95	93	4
	Alcool izopropilic	acid	91	95	95	3
Mase plastice	Etanol, metanol	alcalin	13	-	99	4
Acoperiri metalice	Toluen, MEK	alcalin	75	95	95	4
	Izobutanol	acid, termic	70	90	90	8
Anhidridă ftalică	Anhidridă ftalica	acid	70	95	92	12
	Anhidridă maleică	acid	70	95	92	12

*Xd - catalizator dezactivat, Xr - catalizator regenerat, Xi - catalizator proaspăt.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Kummer, J., Catalyst for the Control of Automotive Pollutants, ed. J. McEvoy, 1975, pp.178-192, Washington, D.C.: American Chemical Society.
2. Farrauto, R., and Wedding, B., 1974, J.Catal. 33(2), 1974, 249-255.
3. Fishel, N., Lee, R., and Wilhelm, F., Environmental Science and Technology 8(3), 1974, 260-268.
4. Taylor, K., Chemical Tecnolgy, 1990 551-555.
5. Doelp, L., Koester, D., and Mitchell, M., Catalysts for the Control of Automotive Polluants, ed. J. McEvoy, 1975, pp.24-31, Washington, D.C. : American Chemical Society.
6. Acres, G., Cooper, B., Shutt, E., and Malerbi, B. Catalysts for Control of Automotive Polluants, ed. J. McEvoy, 1975, pp.54-71, Washington, D.C. : American Chemical Society.
7. Kato, A., Yamashita, H., Kawagosshi, H., and Matsuda, S., Comm. of the Amer. Cer. Soc. 70(7), 1987, C159.
8. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., Bull. Chem. Soc. of Japan 61(10), 1988, 3659-3665.
9. Beguin, B., Garbowski, E., and Primet, M., J. Catal., 127, 1991, 595-604.
10. Wanke, S., and Flynn,P., Catal. Rev. Sci. Eng., 12(1),1975, 93-135.
11. Cohn, G., U.S.Patent 3,118,727, Jan. 21, 1964.
12. Sclatter, J.C., SAE Techn. Pap. 780 199, 1978.
13. Wang, T., Soltis, R., Logothetis, E., Cook, J., and Hamburg, D., SAE 930 352, 1993, Warrendale, Pa. : SAE International.
14. Searles, R. Endeavor, New Series 13(1), 1989, 2-7.
15. Harrison, B., Diwell, A., and Hallet, C., Platinum Metals Rev., 32(2), 1988, 73-83.
16. Fisher, G., Theis, J., Casarella, M., and Mahan, S., SAE 931 034, 1993, Warrendale, Pa.: SAE International.
17. Summers, J.C., SAE Paper 900495, 1990.
18. Summers, J.C., SAE Paper 900495, 1989.
19. Monroe, D.R., Krueger, M.H., SAE Paper 872130, 1987.
20. Prigent, M., Rev. I.F.P., 1984, 393-409.
21. Hightower, J.W., Preparation of Catalysts, ed. B.Delmon, Elsevier, Amsterdam, 617-636.
22. Pattas, K.N., SAE Paper 900109, 1990.
23. Cooper, B.J., Keck, VDI Nacrichten, SAE Paper 800461, 1980.
24. Muraki, H., SAE Paper 910842, 1991.
25. Harndorf, H., Daudel, H., Rusminderung bei Dieselfahrzeugen, Essen (Haus der Technik), 1988.
26. Watabe, Y., SAE Paper 830082, 1983.27.
27. Wan, C., and Dettling, J., SAE 860566, 1986,Warrendale, Pa.: SAE International .

Scanned with OKEN Scanner

Partea a III-a. METODE CATALITICE DE TRATARE A APELOR POLUATE CHIMIC

3.1. POLUANTI. SURSE DE POLUARE

Apa, în cele două forme - de suprafață și subterană - este factorul de mediu cel mai puternic afectat de poluare. Prevenirea și combaterea acestui fenomen presupune, firește, cunoașterea naturii poluanților și a surselor care le generează. Există mai multe surse implicate în procesul de contaminare a apelor naturale, ce au o arie de răspândire foarte extinsă și, în funcție de modalitatea prin care trimit substanțele nocive în aceste ape, pot genera forme diverse de poluare, cum ar fi:

- *poluarea directă* - cauzată de pierderile de substanțe chimice în operațiile de depozitare, manipulare și transport materiale;
- *poluarea cu ape uzate* provenite din diferite sectoare ale activității umane: menajer, industrial, zootehnic etc;
- *poluarea pluvială* - generată de poluanții preluați de apă în circuitul său natural, din mediile pe care le traversează (aer, sol).

Poluanții identificați în ape sunt mult mai numeroși decât cei din aer. Astfel, se estimează că în apele uzate se regăsesc curent circa 1000 de substanțe chimice, organice și anorganice, de origine naturală sau artificială. Dintre substanțele organice naturale mai importante sunt: petrolul, hidrații de carbon, biotoxinele marine, lignina, taninii etc.

Poluanții organici artificiali sunt substanțe ce rezultă în urma proceselor industriale, în special din sectorul chimic și petrochimic, și includ practic toată gama de compuși de la hidrocarburi pâna la structurile cele mai complexe. Substanțele anorganice se regăsesc cu precădere în apele industriale uzate. In funcție de frecvență și grad de poluare, mai importante sunt: fierul și combinațiile sale, metalele grele (Cr, Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Mn), sărurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase, acizii și bazele libere.

Trebuie menționat faptul că impactul acestor substanțe asupra mediului este foarte nuanțat. Există componente a căror prezență în apele uzate antrenează riscuri minore datorită fie concentrațiilor foarte reduse, fie biodegradabilității ridicate sau posibilității de a fi ușor eliminate prin metode curente de epurare. Din contră, alte substanțe sunt extrem de periculoase prin faptul că sunt toxice chiar la diluții mari sau dovedesc rezistență

maximă la fenomenul de degradare biologică. Este interesant de subliniat faptul că în această ultimă categorie sunt incluse substanțe (cunoscute sub numele de poluanți prioritari) ce aparțin unui număr limitat de clase. O listă oferită de Agenția de Protecția Mediului din SUA include 129 astfel de compuși organici și anorganici (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Poluanți prioritari [1].

Clasa de compuși	Număr de componente
Organici	
Pesticide și metaboliți	21
Bifenili policloruraţi	7
Alifatice halogenate	26
Eteri	7
Aromatice monociclice	12
Fenoli și crezoli	11
Esteri ftalici	6
Aromatice policiclice	16
Compuși organici cu azot	7
Anorganici	
Metale	13
Cianuri	
Azbest	

Pentru epurarea apelor uzate ce conțin poluanți de acest tip se aplică diferite metode [2], între acestea regăsindu-se cele catalitice și fotocatalitice.

3.2. METODE DE EPURARE A APELOR UZATE

Pentru a defini locul ocupat de metodele catalitice de epurare a apelor, prezentăm pe scurt ansamblul tehnicilor utilizate în acest scop. In mod curent, în eliminarea poluanților chimici din apele uzate (domestice sau industriale), se aplică următoarele procese:

- procese fizice (fără reacție chimică)

⇒ stripare cu aer

⇒ stripare cu abur

⇒ adsorbție pe cărbune

- procese biologice (tratamente microbiene)

Scanned with OKEN Scanner

- oxidare chimică în fază lichidă
  ⇒ cu ozon
  ⇒ cu clor
- schimb ionic
- incinerare

Metodele biologice şi chimice sunt cele mai eficiente în tratarea apelor poluate chimic, în special în medii diluate. *Metodele biologice* folosesc o serie de microorganisme (bacterii aerobe sau anaerobe), capabile să se adapteze într-o perioadă scurtă la condiţiile unui mediu ce conţine poluanţii pe care urmează să-i metabolizeze. *Metodele chimice* se bazează pe unele reacţii (de exemplu oxidarea) pentru a realiza conversiea substanţelor organice la specii mai puţin poluante.

Sunt însă situaţii în care aplicarea metodelor menţionate nu este posibilă din considerente tehnice sau economice. Astfel, unele substanţe, cum ar fi fenolul şi derivaţii săi, compuşii aromatici halogenaţi, acizii carboxilici inferiori, (aşa numiţii poluanţi *refractari*) sunt rezistente la biodegradare sau chiar toxice pentru microorganisme. Tehnicile pur chimice, (de exmplu oxidarea cu diferiţi agenţi), deşi eficiente în acest caz, sunt exagerat de scumpe atunci când se urmăreşte o oxidare avanstă a substanţelor organice aflate în faza apoasă în concentraţii iniţiale extrem de reduse. O metodă care antrenează costuri mai mici, o constituie oxidarea parţială a substanţelor la intermediari ce pot fi ulterior degradaţi biologic.

In ultimii ani însă, o nouă tehnică se impune în tratarea efluenţilor apoşi diluaţi, ce conţin poluanţi "refractari". Este vorba despre oxidarea termică, cu aer, în fază lichidă, cunoscută sub numele de *Wet-Air Oxidation* (WAO) [3]. Metoda constă în oxidarea substanţelor organice şi anorganice, în soluţie apoasă sau în suspensie, cu oxigen sau cu aer, la temperaturi şi presiuni ridicate. Condiţiile tipice pentru WAO sunt destul de severe: 180-315°C, 2-15 MPa, iar coroziunea este importantă. O variantă atractivă, ce permite oxidarea în condiţii mai blânde, foloseşte catalizatori. *Metoda catalitică de oxidare* (CWAO) realizează conversia poluanţilor chimici la dioxid de carbon şi apă la temperaturi şi presiuni inferioare proceselor necatalitice.

Pentru conversia unor poluanţi greu biodegradabili (compuşi halogenaţi, derivaţi aromatici) din apele uzate se pot utiliza şi metode mai puţin convenţionale, cum sunt cele *fotochimice*. Degradarea fotochimică

Scanned with OKEN Scanner

poate fi realizată în absența sau în prezența catalizatorilor.

In cele ce urmează sunt prezentate metodele *catalitice - chimice* și *fotochimice* - utilizate în depoluarea apelor reziduale.

3.3. METODE CATALITICE APLICATE IN DEPOLUAREA APELOR

Metodele catalitice de tratare a apelor uzate se bazează pe conversia chimică a poluanților (substanțe organice sau anorganice) în prezența unor catalizatori. Aceste metode pot fi diferențiate între ele în funcție de anumite elemente caracteristice, cum ar fi:

- tipul de reacție
  - ⇒ metode de oxidare catalitică
  - ⇒ metode de hidrogenare catalitică
- natura substanțelor poluante
  - ⇒ organice
  - ⇒ anorganice
- natura fazelor
  - ⇒ metode catalitice eterogene
  - ⇒ metode catalitice omogene

3.3.1. Metode de oxidare catalitică

3.3.1.1. Oxidarea catalitică a substanțelor organice

Oxidarea catalitică cu aer, în fază lichidă (CWAO= Catalytic Wet-Air Oxidation) este procesul prin care compușii organici conținuți în apele reziduale sunt oxidați la CO_2 și H_2O, în condiții relativ blânde, pe un catalizator (cel mai adesea solid). Așa cum s-a menționat mai sus, metoda este aplicată ca o alternativă la procedeele clasice (oxidarea biologică sau chimică), care sunt ineficiente sau scumpe în cazul tratării unor efluenți ce conțin concentrații mici de poluanți foarte stabili, cum ar fi fenolii sau acizii minerali inferiori. Procesele catalitice de oxidare se bazează pe reacții chimice de următorul tip

$$C_6H_5OH + 7\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

$$CH_3COOH + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

♦ ***Catalizatori***

Elementul esenţial în elaborarea şi dezvoltarea proceselor de oxidare catalitică îl reprezintă catalizatorul. Acesta trebuie să fie nu numai activ, dar şi foarte stabil, având în vedere faptul că mediul în care se lucrează este foarte agresiv. Astfel, în timpul reacţiei, soluţiile apoase acide şi fierbinţi, creează condiţii favorabile procesele de solubilizare a oxizilor metalici, şi schimbării stării de oxidare a metalului. Dezactivarea catalizatorului poate fi generată şi de prezenţa unor impurităţi, cum ar fi metalele din apele uzate de tratat.

Mai multe formule catalitice au fost testate în CWAO, unele dintre ele dovedindu-se foarte performante. In general aceşti catalizatori pot fi încadraţi în două clase mari:

- metale depuse pe suport
- oxizi metalici

In tabelul 3.2 sunt sintetizate informaţiile de literatură privind tipurile de catalizatori şi substraturile supuse oxidării.

Tabelul 3.2. Tipuri de catalizatori testaţi în CWAO

Catalizatori	Poluanţi	Bibliografie
Metale		
Pt, Pd, Rh	diverşi	4-6
1% Pt/CeO_2	fenol, acid acetic	7
0,6% Rh/CeO_2	acid acetic	7
5% Ru/C		
5%Ru/TiO_2		
Ru/CeO_2	diverse	8-10
Ru, Pt, Rh /TiO_2	fenol, acid acetic	11
Ru, Pt, Rh/C		
Ru, Pt, Rh/CeO_2		
Pt, Pd, Rh, Ru, Ir	diverse	12
Pt/C	acid formic, acid acetic, acid maleic	13
Ru/TiO_2-ZrO_2	ape industriale	14
Pt-Pd/TiO_2-ZrO_2	ape industriale	15
Ru-Rh/Al_2O_3	diverse	16
Ru/CeO_2	alcooli, fenoli	17
Oxizi metalici		
CuO-ZnO-Al_2O_3	fenol, clorfenol, alcool butilic, nitrofenol, MVK	18
CuO-ZnO-Al_2O_3		19

CuO-ZnO	fenol	20
Fe_2O_3, $ZnAl_2O_4$	acid formic	21,22
CuO/γ-Al_2O_3	acid acetic	23-25
CuO/γ-Al_2O_3	fenol	19
CuO-ZnO-Al_2O_3	fenol	26
CuZSM-5	fenol	27
CuY		
MnO-CeO_2	fenol	11
CuO-ZnO-CoO	acid acetic	7
MnO_2	fenol	28
CuO/γ-Al_2O_3	diverşi	29
	fenol	23-25
CuO-MnO-La_2O_3/aluminat de Zn	diverşi	30,31
	fenol	32
Fe_2O_3	acid acetic	22
CuO-ZnO	acid acetic	21
MnO_2	acid formic	20
CuO-Co_2O_3-NiO-Fe_2O_3	diverşi	33
CuO-SnO_2-ZnO-CeO_2	diverşi	12
MnO_2-CeO_2, Co_2O_3-Bi_2O_3	diverşi	12
Co_2O_3	diverşi	8-10
CuO-ZnO-Co_2O_3/aluminat	alcooli, amine, etc	34
CuO/Al_2O_3	fenol	35
CuO/Al_2O_3	fenol	36
	p-crezol	37
CuO/Al_2O_3, SiO_2	clorfenoli	38
CuO-Co_2O_3-TiO_2-Al_2O_3	fenol	39
CuO-ZnO/Al_2O_3,SiO_2	fenoli	40

Studiile efectuate au demonstrat faptul că poluanţii de natură organică au comportări diferite în procesele de oxidare catalitică. Astfel, fenolii pot fi oxidaţi în condiţii mai puţin severe, chiar pe catalizatori de tip oxizi metalici. Acizii carboxilici inferiori, între care se evidenţiază acidul acetic, sunt mult mai rezistenţi, oxidarea lor fiind posibilă doar în prezenţa catalizatorilor de tip metal nobil. Puţine sunt studiile în care se analizează comparativ performanţele unor catalizatori de oxidare în condiţii identice de operare.

O asemenea investigaţie a fost realizată de Pintar şi colab. [27] în reacţia de oxidare a fenolului. După cum se poate observa din figura 3.1, oxizii metalici sunt mai performanţi decât zeoliţii sintetici.

Scanned with OKEN Scanner

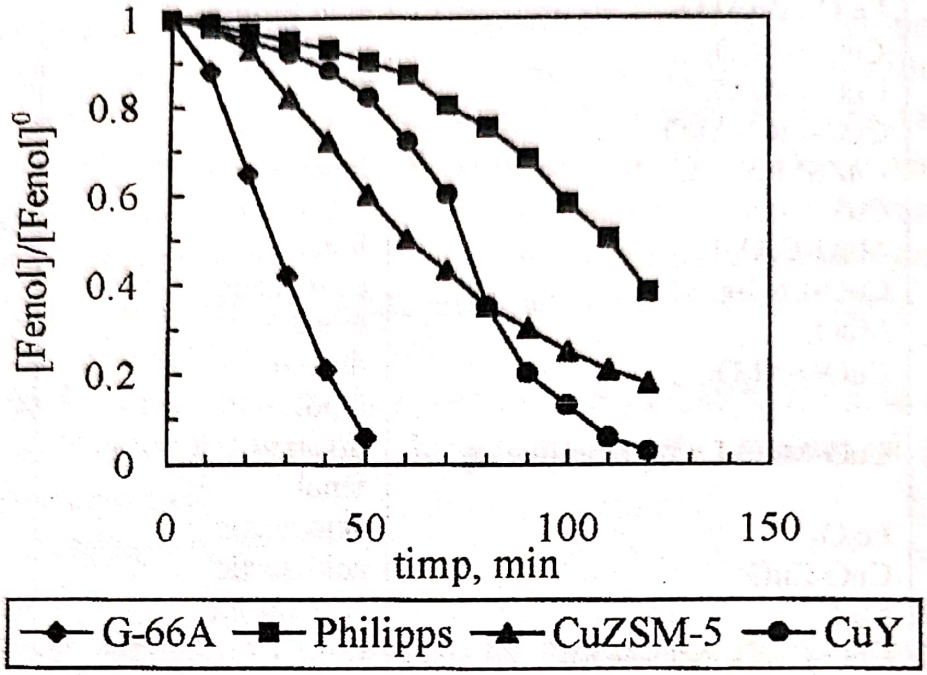


Fig. 3.1. Variația concentrației în timp a fenolului pentru diferiți catalizatori; T = 130°C, $P(O_2)$ = 5,6 bari, C^0(fenol) = 0,053 mol/l.
Compozițiile catalizatorilor : *CuZSM-5*: 98,7% SiO_2, 0,59% Al_2O_3, 0,88% CuO, S (BET) = 362 m2/g: *CuY*: 62,4%SiO_2, 21,8% Al_2O_3, 3,8% Na_2O, 12,1% CuO, S (BET)=417m2/g; *G-66A*: 42% CuO, 47% ZnO, 10% Al_2O_3, S (BET)=11,1m2/g; *Philipps*: $ZnAl_2O_4$ promotat cu 4%Cu, 2% Mn și 1% La.

Oxidarea acizilor carboxilici inferiori poate fi activată de metalele nobile (Pt, Rh, Ru), la temperaturi mai mari de 200°C. Natura metalului, dar și a suportului sunt foarte importante în stabilirea performanțelor catalitice, așa după cum se poate observa din tabelul 3.3 [7,11].

Tabelul 3.3. Performanțele unor catalizatori metalici în oxidarea acidului acetic; T=200°C, C(cat)=4g/l, C^0(acid)=5 g/l, timp reacție = 3h.

Catalizator	Conversia ac. acetic, %	Selectivitatea la CO_2
-	1,0	97
5%Pt/CeO_2	3,0	99
5%Pt/TiO_2	6,0	100
0,6%Rh/CeO_2	4,0	98
5%Rh/TiO_2	9,0	100
5%Ru/TiO_2	42,0	100
5%Ru/C	97,0	98

Scanned with OKEN Scanner

Se poate observa că sistemele catalitice ce conţin Ru sunt foarte active, dar s-a constatat că acestea sunt mai puţin stabile în condiţiile de operare, comparativ cu alte metale. Un catalizator de tip Pt/C s-a dovedit a fi foarte activ în oxidarea acizilor formic, maleic şi oxalic [13].

- ***Mecanisme de reacţie***

Pentru oxidarea catalitică a fenolului şi acizilor carboxilici au fost propuse diverse scheme de reacţii, elaborate pe baza rezultatelor experimentale. Pentru început Sadana şi Katzer [23,24] au avansat ideea unui mecanism radicalic pentru conversia fenolului pe CuO.

Se consideră următoarea succesiune de etape:

⇒ iniţierea radicalică (prin adsorbţia disociativă a fenolului pe suprafaţa solidului)

⇒ propagarea (omogenă)

⇒ întreruperea (omogenă sau eterogenă)

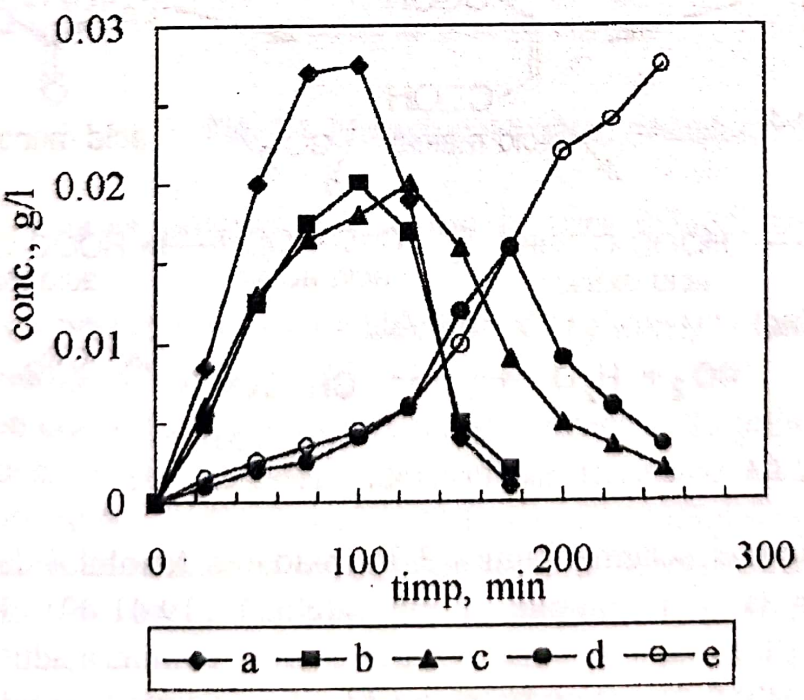


Fig.3.2. Speciile intermediare identificate la oxidarea fenolului: (a)-hidrochinonă, (b)-pirocatehină, (c)-acid maleic, (d)-acid acrilic, (e)-acid acetic.

Scanned with OKEN Scanner

Duprez și colab. [11] identifică în procesul de oxidare a fenolului pe catalizator 1%Pt/CeO_2, la 170°C, următoarele specii intermediare de reacție: hidrochinonă, pirocatehină, acid maleic, acid acrilic și acid acetic. Pe baza evoluției concentrațiilor acestor intermediari (figura 3.2), autorii confirmă valabilitatea schemei de reacții propusă anterior de către Devlin și Harris [41].

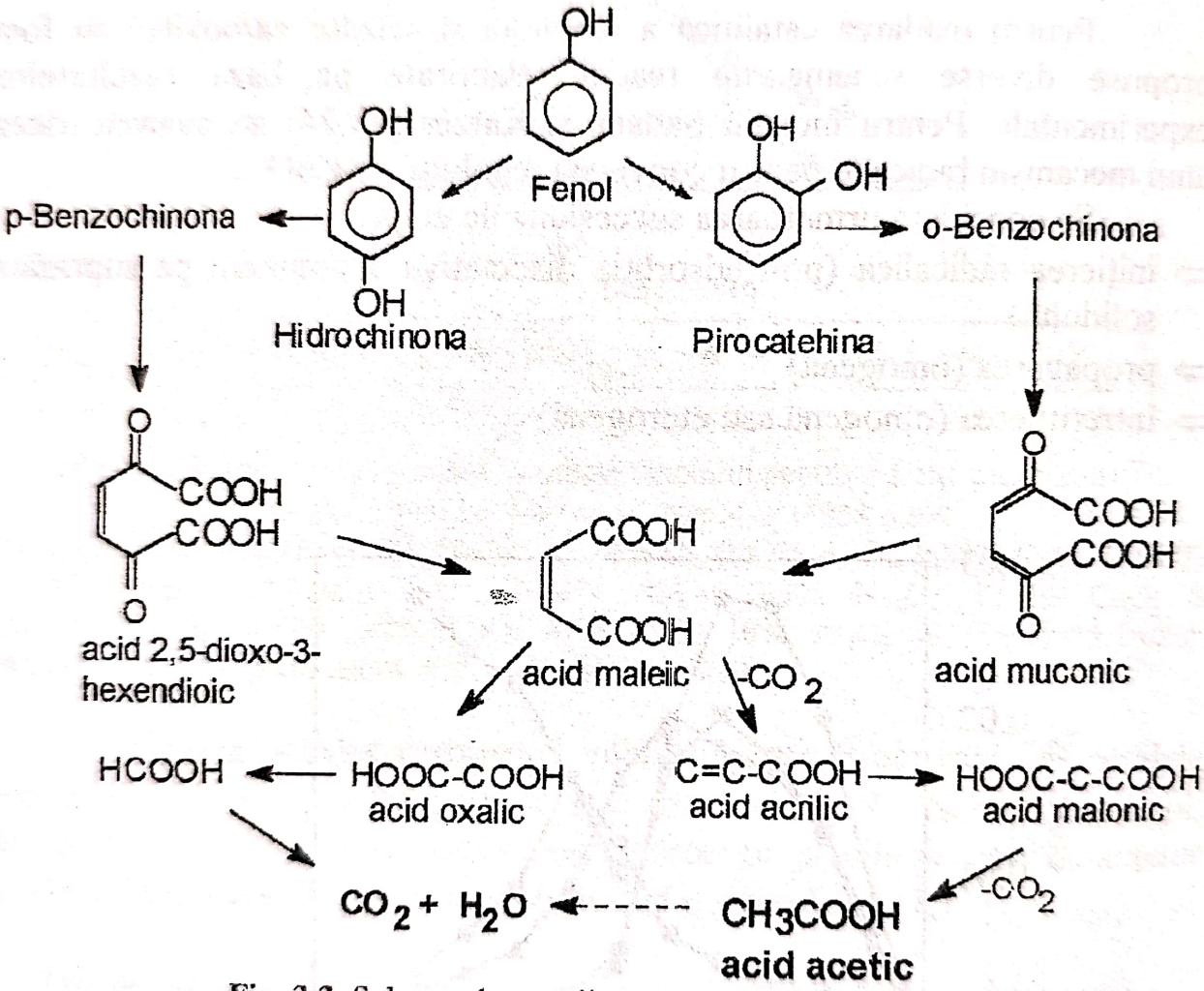


Fig. 3.3. Schema de reacții pentru oxidarea fenolului.

Conform acestei scheme (figura 3.3), oxidarea fenolului debutează cu hidroxilarea sa la hidrochinonă și pirocatehină [19,41,42]. Procesul continuă pe două rute paralele, ce au ca punct final comun acidul maleic. Acesta din urmă poate fi oxidat complet la CO_2, *via* acid oxalic-acid formic, sau poate ajunge în stadiul de acid acetic, un produs foarte dificil de oxidat ulterior. Se consideră că cca. 10% din fenol este transformat în acid acetic, restul în CO_2.

Pintar şi Levec [43], la fel ca Otha şi colab. [25], consideră, că pe lângă ruta ce presupune formarea iniţială a dihidroxi-fenolilor (catalizată eterogen), există şi o succesiune de reacţii catalizate omogen, cu formare de polimeri (figura 3.4).

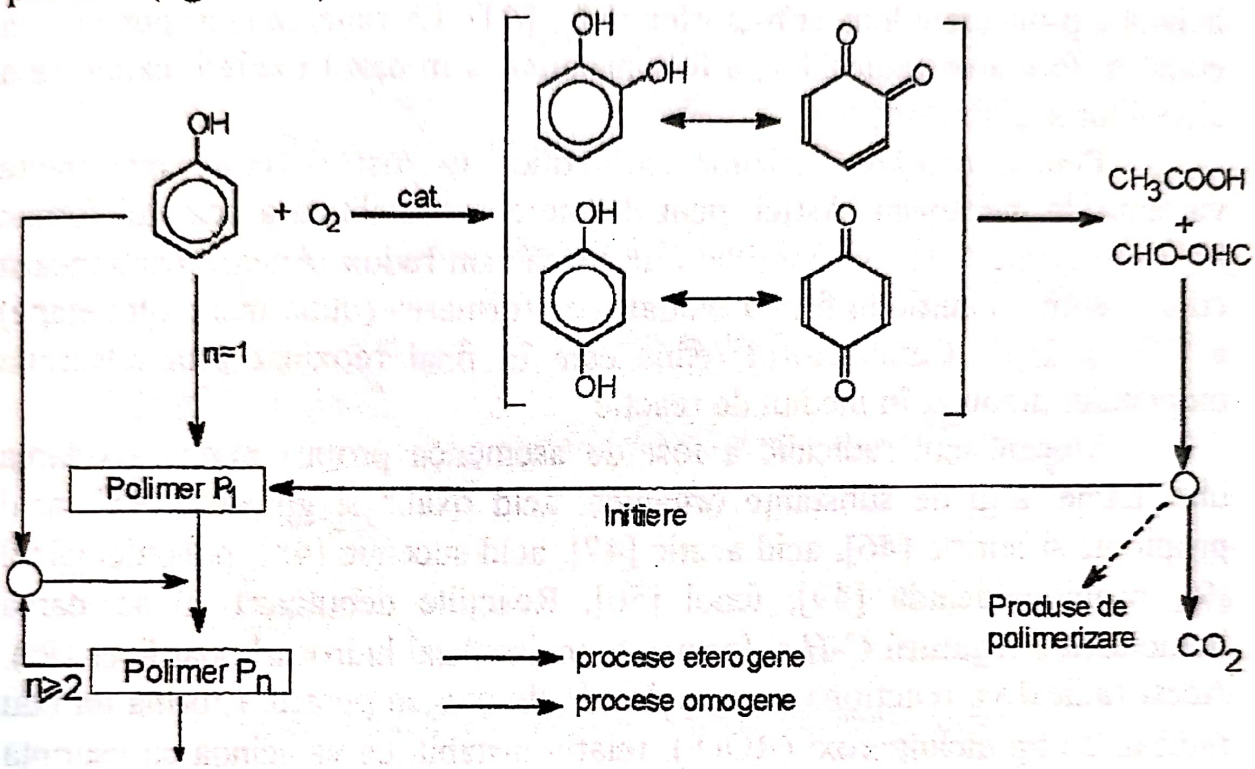


Fig. 3.4. Mecanismul oxidării fenolului.

Formarea polimerilor are loc în fază lichidă, prin două tipuri de reacţii [4]:

⇒ adiţia în trepte succesive a aldehidei C_2 (glioxal) la fenol,

⇒ polimerizarea aldehidei C_2.

Se consideră că existenţa acestor procese de polimerizare omogenă face ca doar 50-60% din conţinutul iniţial de carbon să treacă la CO_2 prin reacţii eterogene. Trebuie menţionat faptul că rezultatele prezentate mai sus sunt obţinute în reactoare cu catalizator solid, suspendat în faza lichidă.

Intr-un reactor cu strat fix de catalizator, cu oxigenul dizolvat în faza apoasă fenolică, s-a observat că reacţiile omogene sunt practic suprimate, ca urmare a raportului mare dintre catalizator şi faza lichidă [42]. Autorii propun pentru acest caz o combinaţie între un mecanism redox şi unul radicalic eterogen. Rolul catalizatorului este de a activa atât fenolul cât şi oxigenul. Fiecare etapă reclamă centre active diferite de pe suprafaţa

catalizatorului. Se presupune că fenolul se adsoarbe exclusiv pe centrele ionice ale metalului aflat în starea de oxidare superioară, unde se transformă în radicali fenoxi prin extragerea unui hidrogen, într-un ciclu redox.

Același mecanism a fost raportat pentru oxidarea catalitică în fază lichidă a p-nitrofenolului și p-clorfenolului [44]. Extragerea hidrogenului, ca etapă în formarea radicalilor, a fost propusă și în cazul oxidării catalitice a alcoolilor și aminelor [34].

Pentru oxidarea acizilor carboxilici au fost sugerate mai multe variante de mecanism. Astfel, pentru conversia catalitică a acidului formic [20] sau acetic [21], se consideră un mecanism redox. Acidul reacționează cu un centru catalitic în formă oxidată, cu formarea (după mai multe etape) a CO_2 și H_2O. Catalizatorul redus este în final reoxidat prin adsorbția oxigenului dizolvat în mediul de reacție.

Mecanismul radicalic a fost de asemenea propus pentru oxidarea unei game largi de substanțe organice: acid oxalic și glioxalic [45], acid propionic și butiric [46], acid acetic [47], acid succinic [48], polietilenglicol [9], propionaldehidă [49], fenol [50]. Reacțiile debutează cu scindarea homolitică a legăturii *C-H* și formarea unui radical hidrocarbonat liber (R·). Acest radical va reacționa cu o moleculă de oxigen pentru a forma un nou radical, de tip alchilperoxi (ROO·), relativ instabil, ce va scinda cu ușurință în intermediari cu mase moleculare mai mici. Reacțiile de scindare continuă rapid, până la stadiul de acid acetic, care, ulterior va genera CO_2 și H_2O. Schema de reacții prin care acidul acetic este degradat catalitic, este prezentată în figura 3.5.

In acest caz inițierea reacției ($CH_3COOH \rightarrow CH_3COO\cdot + H\cdot$) are loc pe suprafața catalizatorului sau la interfața metal/suport [9]. Radicalii pot fi stabilizați printr-un transfer de electron între substrat și catalizator. Pentru propagarea reacției au fost propuse patru posibilități de atac, prin interacțiunea acidului acetic cu:

(a) - un atom de hidrogen [9]
(b) - radical hidroxil [45-50]
(c) - moleculă de oxigen [46-48]
(d) - radical perhidroxi [47,48].

Reacția (b) este foarte rapidă; în prezența unui exces de oxigen în mediu, reacția (c) poate deveni dominantă. Radicalul acetat format prin reacțiile (a-

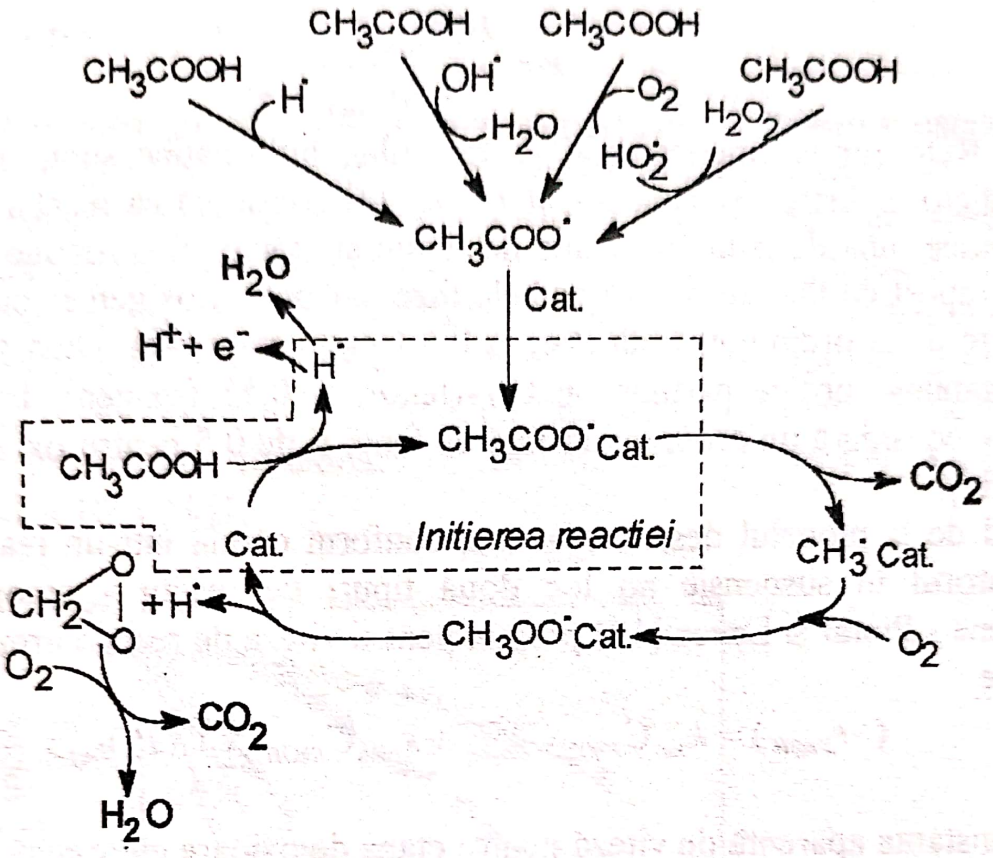


Fig. 3.5. Mecanismul oxidării catalitice a acidului acetic.

d), se decarboxilează, iar radicalul metil astfel obținut este în continuare oxidat (*via* radical peroxi), conform cazului general.

- ***Cinetica***

Literatura de specialitate oferă puține informații cu privira la cinetica oxidării catalitice a poluanților organici dizolvați în mediu apos. Majoritatea studiilor sunt axate pe investigații calitative, generale, ce includ sporadic date cinetice cantitative. Se fac referiri la oxidarea următoarelor substraturi: acidul acetic [21], acidul formic [20], fenolul [23-25,19,42], clor- și nitro-fenolul [44].

Pentru oxidarea acidului formic, s-au stabilit ordine parțiale unitare atât pentru presiunea parțială a oxigenului, cât și pentru concentrația acidului. In cazul oxidării acidului acetic, s-a obținut următoarea expresie a vitezei de reacție [21]:

Scanned with OKEN Scanner

$$r = \frac{kC_{oxigen}^{0.5} C_{acid}}{1 + KC_{acid}}$$

Referitor la cinetica oxidării fenolului, informațiile sunt, în parte, contradictorii. Astfel, Sadana și Katzer [23,24] consideră că reacția implică două etape: una de inducție și una de regim staționar. Se propune ordinul unu în raport cu fenolul pentru ambele faze, iar pentru oxigen se consideră o trecere de la ordin unu (inducție) la 0,5 (regim staționar). Otha și colab. [25], stabilesc ordine parțiale de 0,44(fenol) și 0,55 (oxigen). In câteva studii se consideră un ordin unitar față de fenol și de 0,5 pentru oxigen [23-26,51-54].

Pornind de la modelul descris mai sus, conform căruia într-un reactor cu catalizatorul în suspensie au loc două tipuri de reacții - omogene și eterogene - Pintar și Levec [19] propun pentru viteza de reacție următoarea expresie:

$$(-r_{PhOH}) = k_{het} C_{PhOH} C_{oxigen}^{0.25} + k_{hom} C_{PhOH} \sum C(P_n)$$

unde:

k_{het} - constanta aparentă de viteză pentru etapa de oxidare eterogenă și

k_{hom} - constanta de viteză pentru reacția de polimerizare, incluzând etapele de inițiere și propagare.

Pentru oxidarea fenolului și p-nitrofenolului într-un reactor cu catalizatorul în strat fix, operat în fază lichidă [44], s-a obținut o foarte bună corelație între datele experimentale și modelul cinetic corespunzător unui mecanism tipic Langmuir-Hishelwood:

$$(-r_{pol}) = kK_{pol} K_{oxigen}^{o.5} C_{pol} C_{oxigen}^{o.5} / (1 + K_{pol} C_{pol})$$

unde *"pol"*=poluant

Aceasta este o bună dovadă care confirmă caracterul prioritar eterogen al reacțiilor ce au loc în sistemele cu catalizatorul în strat fix.

Pentru oxidarea compușilor cu oxigen și azot, Ito și colab.[34] stabilesc un ordin parțial unitar în raport cu substratul și zero față de presiunea parțială a oxigenului (luat în mare exces).

In final, este important de subliniat faptul că între valorile energiilor aparente de activare (Ea) raportate în literatură există diferențe foarte mari. Este suficient în acest sens să urmărim valorile Ea pentru oxidarea fenolului pe catalizator CuO suportat: 85,7[25], 84 [19], 176 [23] și 127 kJ/mol [42].

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

- ***Parametri de operare***

Parametrii de operare cei mai importanţi în oxidarea catalitică a efluenţilor lichizi sunt temperatura şi presiunea parţială a oxigenului.

Efectul temperaturii. In majoritatea lor, studiile de oxidare a poluanţilor organici au fost efectuate în domenii ale temperaturii de 120-170°C (pentru fenol) şi 180-250°C (pentru acidul acetic). Indiferent de natura substratului, s-a observat că reacţia este foarte sensibilă la valoarea temperaturii. In figura 3.6 se prezintă ca exemplu variaţia concentraţiei fenolului în procesul de oxidare pe un catalizator ce conţine 42% CuO, 47% ZnO şi 10% Al_2O_3.

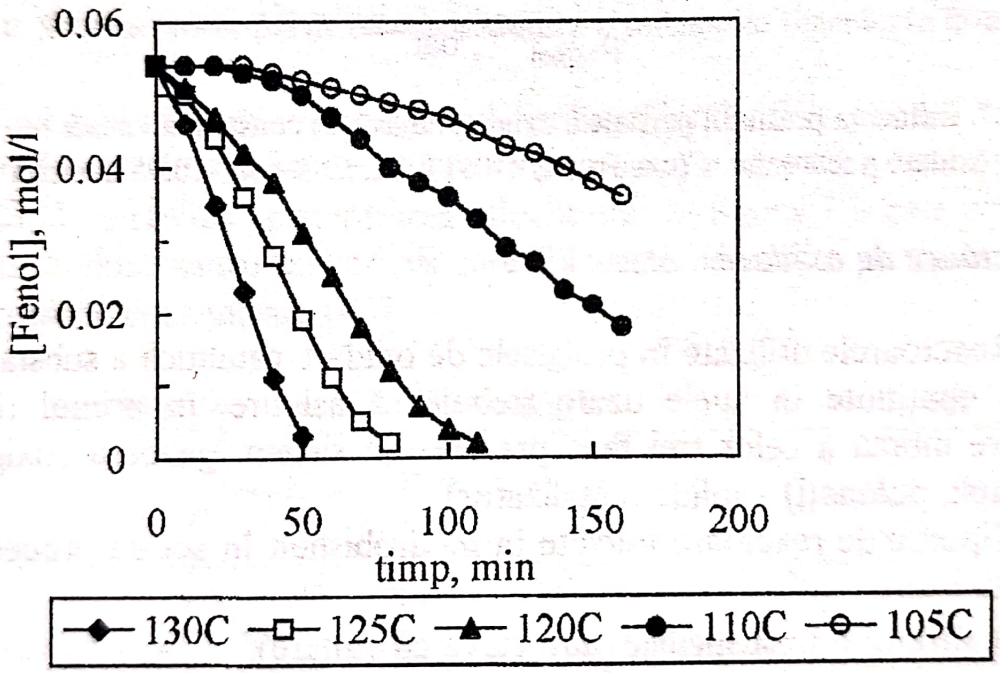


Fig.3.6. Efectul temperaturii asupra reacţiei de oxidare a fenolului; C(catal)=5 g/l.

Efectul presiunii parţiale a oxigenului. Influenţa concentraţiei oxigenului în CWAO a fost urmărită cu mare interes. Valorile presiunii parţiale a oxigenului au variat de la 1,5 MPa [19] la 20 MPa [7,11] sau chiar 30 MPa [144]. S-a observat că efectul acestui parametru asupra reacţiei este mai puţin pronunţat decât cel al temperaturii. In figura 3.7 este prezentată influenţa concentraţiei agentului de oxidare asupra constantei vitezei reacţiei de oxidare a fenolului.

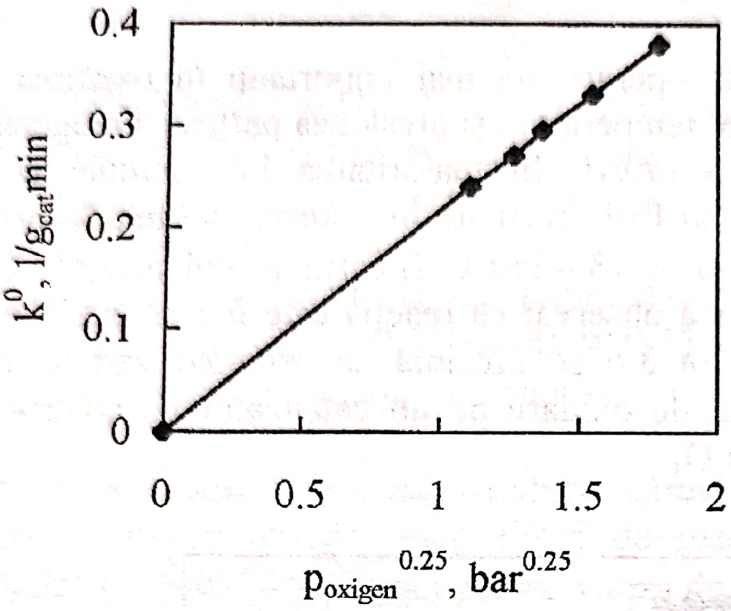


Fig. 3.7. Influența presiunii parțiale a oxigenului asupra constantei vitezei reacției de oxidare a fenolului. C(catal)=5 g/l; T=130°C, C^0(fenol) = 0,0532 mol/l.

- ***Reactoare de oxidare***

Reactoarele utilizate în procesele de oxidare catalitică a substanțelor organice conținute în apele uzate trebuie să asigure, în primul rând o contactare intimă a celor trei faze prezente în sistem: gazoasă (oxigen) - lichidă (apă, poluanți) - solidă (catalizator).

Tipurile de reactoare folosite în mod obișnuit în aceste procese pot fi de două feluri:

⇒ cu catalizatorul în suspensie (autoclavă cu agitare),

⇒ cu catalizatorul în strat fix

In acest din urmă caz curgerea fluedelor (gaz, lichid), se realizează fie descendent, fie ascendent. O schemă simplificată, tipică pentru un proces tehnologic prevăzut cu reactor cu strat fix de catalizator, este prezentată în figura 3.8.

Apele uzate, prefiltrate, sunt pompate în instalație la presiunea de operare, fiind încălzite în trepte până la temperatura de operare. In reactor se alimentează continuu faza lichidă și aer (în exces față de valoarea stoichiometrică). Apa purificată va servi ca agent de încălzire pentru efluentul supus tratării.

Scanned with OKEN Scanner

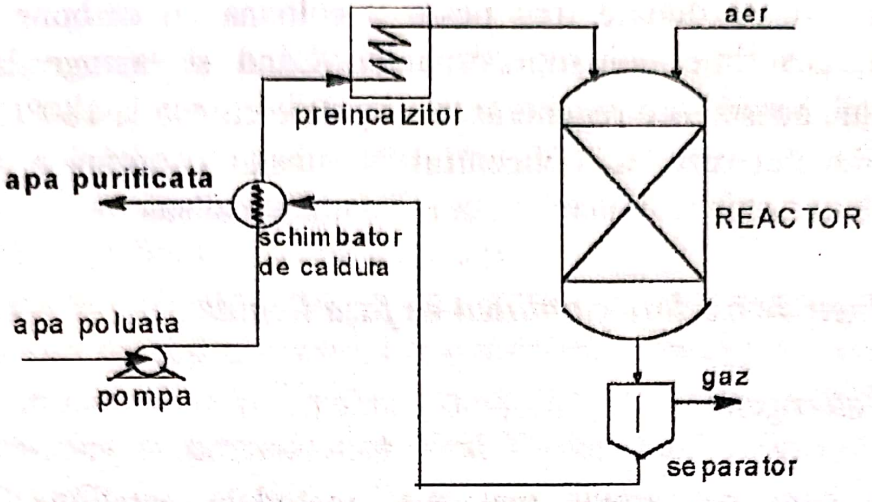


Fig. 3.8. Schema procesului de oxidare catalitică a poluanților organici în fază lichidă.

In cazul în care concentrațiile poluanților în faza apoasă sunt prea mici, în fluxul tehnologiei de tratare se introduce o etapă suplimentară, care are rolul de a realiza concentrarea efluentului. In figura 3.9 este prezentată schema de flux pentru un proces care folosește adsorbția pe cărbune activ ca metodă de concentrare [43].

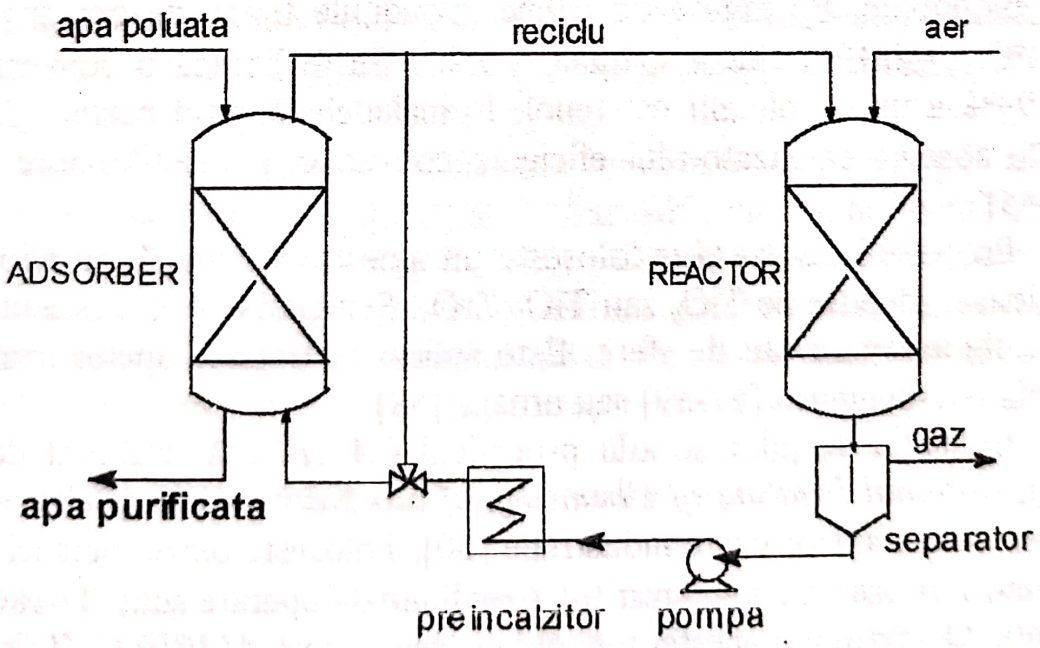


Fig. 3.9. Schema unui proces de oxidare catalitică în fază lichidă, cu adsorber pentru concentrare.

Scanned with OKEN Scanner

Apele uzate diluate trec peste o coloană cu cărbune activ, care reţine, prin adsorbţie poluanţii organici. Când se ajunge la saturarea adsorbantului, acesta este regenerat prin spălare cu apă la 180°C şi presiune ridicată. Efluentul rezultat, concentrat în substanţe organice, va fi tratat catalitic, într-o manieră similară celei prezentate mai sus.

- ***Tehnologii de oxidare catalitică în fază lichidă***

A. Procese eterogene

Aşa cum s-a arătat mai sus, metodele catalitice aplicate în depoluarea efluenţilor lichizi au o arie mult mai restrânsă de răspândire în raport cu metodele necatalitice. Prin urmare, numărul de tehnologii dezvoltate în acest domeniu este relativ mic. Mai cunoscute sunt procedeele japoneze *Nippon Shokubai* (NS-LC) şi *Osaka Gas*. Aceste tehnologii, elaborate la sfârşitul anilor '80, folosesc drept catalizatori metalele preţioase depuse pe TiO_2 sau TiO_2-ZrO_2. In aceste condiţii de reacţie se pot oxida chiar cele mai "refractare" substanţe poluante, care sunt acidul acetic şi amoniacul.

Procedeul *NS-LC* utilizează catalizatori de tip Pt-Pd/TiO_2-ZrO_2, în formă monobloc, tip fagure de albine. Condiţiile tipice de operare sunt: T=220°C, P=4MPa, viteza spaţială = 2 h^{-1}. Se realizează o conversie de peste 99% a unor poluanţi ca: fenol, formaladehidă, acid acetic, glucoză [55]. In absenţa catalizatorului eficienţa conversiei poluanţilor este de 5-50% [55].

Procedeul *Osaka Gas* foloseşte un amestec de metale (preţioase şi nepreţioase), depuse pe TiO_2 sau TiO_2-ZrO_2. Sistemul catalitic este în fomă de monobloc fagure sau de sfere. Este aplicat în tratarea apelor uzate din industria cocsochimică [57-59] sau urbane,[58].

In stadiu de pilot se află procedeul *CALIPHOX*, elaborat de *KTI* (Italia), *National Institute of Chemistry of Slovenia* şi *CCE* (Belgia). Este destinat tratării apelor uzate industriale [60]. Foloseşte oxizii metalici drept catalizatori, în reactoare cu strat fix. Condiţiile de operare sunt: T=180°C şi P=4MPa. O variantă a acestei tehnologii, denumită *CALIPHOX II*, include o fază de preconcentrare a poluanţilor organici, prin adsorbţie pe cărbune activ [61].

Scanned with OKEN Scanner

B. Procese omogene

Ca alternativă la procesele catalitice eterogene, au fost elaborate procese de oxidare care utilizează drept catalizatori săruri ale metalelor tranziționale, solubilizate în efluentul de tratat. La sfârșitul reacției, catalizatorul poate fi separat pentru a fi recirculat. In ultimul deceniu au fost dezvoltate câteva tehnologii bazate pe acest principiu.

Procedeul *Ciba* folosește o sare de cupru, care este recuperată sub formă de sulfură de cupru pentru a fi reutilizată. Instalații de acest tip sunt în funcțiune în Germania și Elveția, eficiența lor în tratarea apelor uzate din industriile chimică și farmaceutică fiind foarte bună (conversii de peste 95%, la T=300°C).

Procedeul *LOPROX* [62-64], dezvoltat de firma *Bayer*, realizează oxidarea în mediu acid, în condiții mai blânde (T=200°C, P=0,5-2,0MPa), catalizatorul fiind o combinație între ionii Fe^{2+} și compușii organici chinonici. Condițiile blânde de operare impun însă viteze spațiale mici (0,3-1 h^{-1}), iar eficiența procesului este moderată: 60-75%. Totuși această tehnologie este ideală pentru pretratarea efluenților puternic contaminați, supuși ulterior depoluării bilologice.

Firmele franceze *IDE* și *INSA* au elaborat procedeul *WPO*, bazat pe oxidarea poluanților organici în condiții blânde (90-130°C, 0,1-0,5 MPa, pH=3), cu ajutorul reactivului *Fenton* (H_2O_2/Fe^{2+}). Instalațiile de tratare, în funcțiune din 1992 la Madrid și Barcelona, lucrează cu eficiență de peste 90% , la un debit de 5 m^3/h.

Recent, un catalizator omogen de tip Fe-Cu-Mn, a fost pus la punct în vederea oxidării unor subproduse "refractare", cum sunt acidul acetic și acizii dicarboxilici (oxalic, succinic, etc). Catalizatorul este recuperat după reacție prin precipitare (la pH=9) și filtrare [65,66]. Este important de subliniat faptul că activitatea acestui catalizator este incomparabil superioară activităților metalelor luate individual, în aceleași condiții de reacție.

3.3.1.2. Oxidarea catalitică a substanțelor anorganice

Oxidarea ca metodă de eliminare a poluanților anorganici din apele uzate cunoaște aplicații mult mai limitate decât în cazul substanțelor contaminante de natură organică. Aceasta deoarece în puține situații, prin oxidare, compușii anorganici sunt convertiți în specii chimice inofensive față

Scanned with OKEN Scanner

de mediu. O aplicație interesantă se întâlnește însă în cazul ionilor sulfură (S^{2-}), care prin oxidare catalitică cu aer, în fază lichidă sunt transformați în sulf elementar:

$$S^{2-} + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \longrightarrow S + 2\,OH^-$$

Acești ioni, considerați printre cei mai periculoși poluanți, se găsesc frecvent în apele industriale uzate (industria petrochimică, industria celulozei și hârtiei, industria fibrelor) și în apele urbane. Deoarece ei sunt foarte toxici pentru mediile de cultură utilizate în purificarea biologică a apelor, oxidarea la sulf elementar este o soluție bună, acest produs fiind ușor asimilat de către bacterii.

Cei mai studiați catalizatori în reacția de oxidare a ionilor S^{2-} sunt ftalocianinele metalelor tranziționale (în special cobalt) [67-71]. Au fost de asemenea investigate și alte săruri ale acestor metale [72,73]. Majoritatea studiilor au fost derulate în cataliză omogenă.

Cataliza eterogenă oferă însă o soluție tehnologică mai bună pentru această problemă. Catalizatorii de tip oxizi ai metalelor tranziționale au dovedit o remarcabilă activitate în reacția de oxidare în fază gazoasă a ionilor sulfură [74], dar performanțele lor în fază apoasă sunt mai reduse [75,76]. Acești catalizatori oferă totuși perspective interesante pentru reacția de oxidare în discuție, având în vedere prețul lor mult mai mic decât al complecșilor metalici. Un studiu recent [77], efectuat pe diferiți oxizi metalici depuși pe cărbune, evidențiază performanțele remarcabile ale NiO, MoO_2 și CoO în reacția de oxidare a ionilor S^{2-} în mediu apos alcalin. Mai puțin activi s-au dovedit a fi oxizii de crom, titan, fier, cupru, mangan. Oxizii binari sunt mai eficienți decât formele simple, sau chiar față de ftalocianine (fig.3.10).

Pentru reacția de oxidare pe catalizatori de tip oxid metalic s-a propus un mecanism bazat pe următoarea succesiune de reacții [77]:

⇒ conversia oxidului la sulfură:

$$MeO_2 \longrightarrow MeS_2$$

⇒ oxidarea ionilor sulfură, la sulf elementar, cu participarea ionilor alcalini din mediu:

$$xNa^+ + x/2S^{2-} + yH_2O + MeS_2 \longrightarrow Na^+_x(H_2O)_y[MeS_2]^{x-} + x/2S$$

⇒ reducerea moleculei de oxigen:

$$Na^+_x(H_2O)_y[MeS_2]^{x-} + x/2O_2 \longrightarrow xNa^+ + (y-x)H_2O + MeS_2 + 2x(OH^-)$$

Scanned with OKEN Scanner

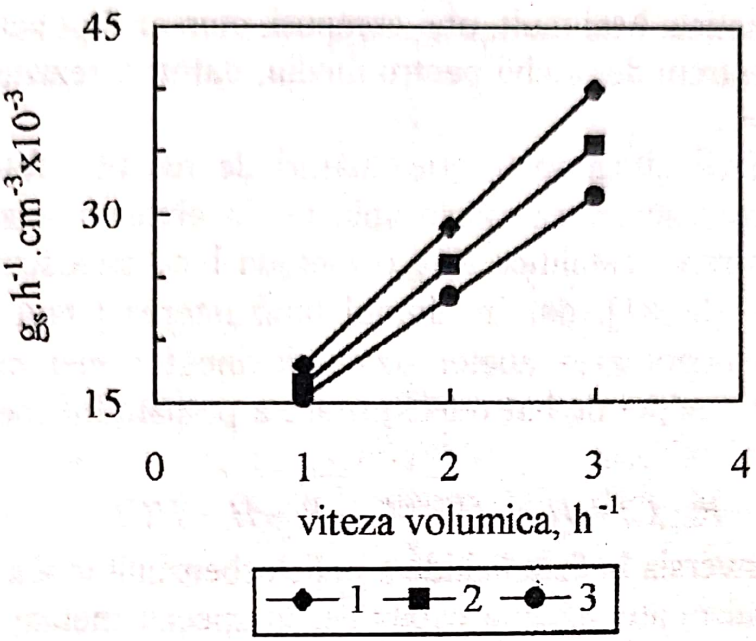


Fig. 3.10. Dependența productivității catalizatorilor suportați de viteza spațială. Catalizatori: (1) - $NiO.V_2O_5/C$; (2) - ftalocianină de cobalt/C; (3) - NiO/C [77].

3.3.2. Metode de hidrogenare catalitică

Așa cum s-a menționat mai sus, metodele bazate pe reacții catalitice se aplică în special în eliminarea din apele uzate a poluanților greu de tratat prin procedee convenționale. Alături de reacția de oxidare discutată anterior *reacția de hidrogenare* poate constitui o cale eficientă de conversie a acestor substanțe. Până în prezent se cunosc doar câteva reacții de hidrogenare catalitică ce ar putea sta la baza unor metode de depoluare a efluenților lichizi. Mai reprezentative sunt hidrodeclorurarea unor compuși organici și hidrogenarea azotaților și azotiților.

3.3.2.1. Hidrodeclorurarea catalitică

Compușii organici clorurați au largi aplicații în practica industrială, și ca urmare deșeurile lichide ce conțin aceste substanțe sunt frecvente. In mod curent ele sunt îngropate pe terenuri speciale sau sunt incinerate. Prima metodă este din ce în ce mai puțin acceptată de normele de protecție a mediului [78], iar prin incinerare rezultă subproduse foarte toxice, cum ar fi

dioxina [79]. Acest efect este foarte pronunţat în cazul derivaţilor cloruraţi cu structură aromatică. Mai mult, unii compuşi, cum ar fi policlorbenzenii şi clorfenolii, sunt extrem de nocivi pentru mediu, datorită rezistenţei lor ridicate la biodegradare.

Conversia catalitică se înscrie, alături de reacţiile fotochimice, în categoria metodelor neconvenţionale aplicate în eliminarea acestor poluanţi. Hidrodeclorurarea catalitică este o metodă bine cunoscută în sinteza chimică organică. [80,81], dar în ultimul timp interesul faţă de aplicarea acestei reacţii în depoluarea apelor uzate devine tot mai mare [82,83]. Forma generală a reacţiei de hidrodeclorurare a poluanţilor menţionaţi este următoarea:

$$R-Cl+H_2 \xrightarrow{catalizator} R-H+HCl$$

Pentru conversia în fază lichidă a policlorbenzenilor şi a clorfenolilor au fost testate mai multe sisteme catalitice, în special metale tranziţionale depuse pe suport: Pd, Ni, Rh, Pt, Ru [83,84,85-87]. Rezultatele obţinute [84] indică faptul că doar paladiul este performant în reacţiile de dehidroclorurare a policlorbenzenilor desfăşurate în condiţii blânde (T = 30°C, presiunea parţială a hidrogenului - 4 atm., solvent - etanol, acceptor de protoni - hidroxidul de amoniu). În prezenţa acestui catalizator reacţiile de dehidroclorurare decurg cantitativ la benzen, conform schemei de mai jos (figura 3.11).

Activitatea catalitică a paladiului a fost remarcată şi în conversia altor poluanţi cloruraţi:

⇒ 1,2,4,5-pentaclorbenzen [86]: T=170°C, presiunea hidrogenului - 4 atm;

⇒ bifenil policlorurat şi pesticide [83,85]: presiunea - 50 atm, solvent - etanol, acceptor de hidrogen: NaOH. În această ultimă reacţie a fost testat cu succes şi nichelul.

Un interesant studiu privind hidrodeclorurarea catalitică a clorfenolilor a fost realizat de către Hoke şi colab. [87]. S-a stabilit că în mediu bazic (NH_4OH), pe un catalizator de tip Pd/carbon, se poate realiza o conversie completă a clorfenolului, în condiţii de operare extrem de blânde. Atât hidrogenul, cât şi hidrazina sunt agenţi de reducere eficienţi pentru această reacţie.

$$HO-Ar-Cl_x \xrightarrow{catal./ag.red./baza} ArOH;\ x=1\text{-}5$$

Fenolul este singurul produs, atât în mediu organic, cât şi apos (tabelul 3.4)

Scanned with OKEN Scanner

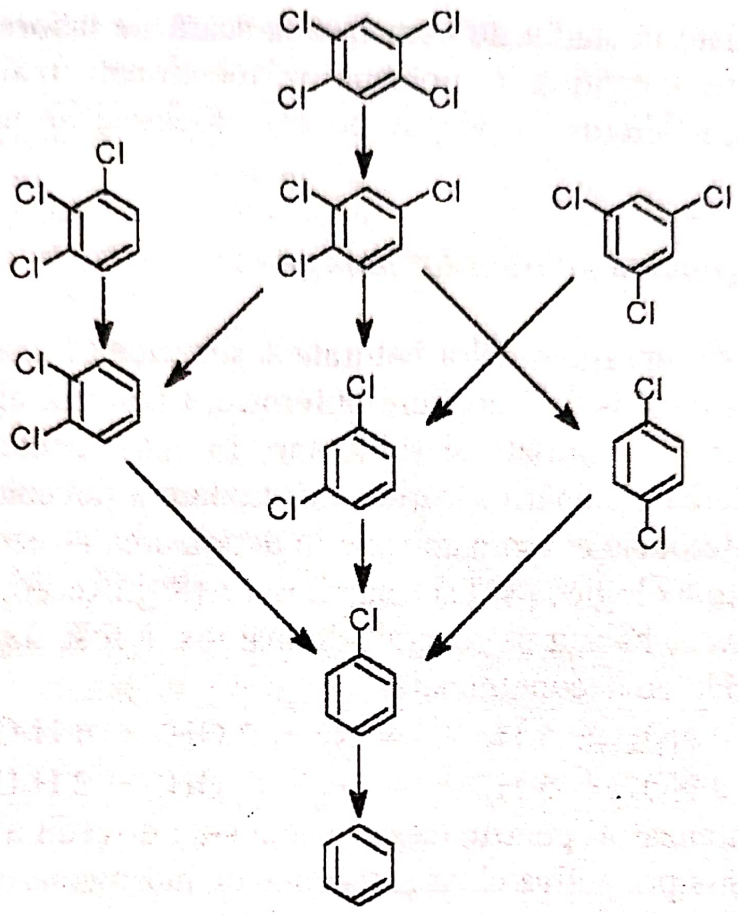


Fig. 3.11 . Schema reacţiilor de dehidroclorurare a policlorbenzenilor

Tabelul 3.4. Reducerea clorfenolilor în fază lichidă.

Clorfenol	Temp °C	Agent red.	Solvent	Viteza iniţ. mmol/min	Const.vit. h^{-1}
2 CP[a]	35	hidrogen[b]	etanol	3,64	
3 CP				4,13	
4 CP				7,28	
2,4 DCP				3,78	
2,3,6 TCP				3,50	
2,4,6 TCP				3,92	
4 CP				8,89	
2,4 DCP			etanol/apă	5,18	
4 CP			apă	4,69	
4 CP	25	HH[c]	etanol		0,12
4 CP		HH	apă		0,36
4 CP		HH	etanol/apă		0,51
4 CP		HS[d]	etanol/apă		0,22

a - CP = clorfenol; b - presiunea parţială = 2,4 atm.; c - HH = hidrat de hidrazină;
d - HS - sulfat de hidrazină.

Scanned with OKEN Scanner

Deşi aflate în stadiu de cercetare la scară de laborator, reacţiile de dehidroclorurare catalitică a poluanţilor menţionaţi mai sus ar putea constitui în viitor alternative viabile pentru procesele de purificare a unor ape uzate.

3.3.2.2. Hidrogenarea poluanţilor anorganici

Utilizarea îngrăşămintelor naturale şi sintetice pe scară tot mai largă în agricultură a condus la o creştere puternică a concentraţiei de azotaţi şi azotiţi din apele de suprafaţă şi subterane. În acest context tratarea apei potabile în vederea eliminării sărurilor menţionate a devenit o problemă de mare interes. Metodele curente aplicate în depoluarea acestor ape se bazează pe tratamente biologice [88] şi schimb ionic [89]. Recent [90,91], *hidrogenarea catalitică*, bazată pe reacţiile de mai jos, a fost sugerată ca fiind o potenţială metodă de decontaminare.

$$2\,NO_3^- + 5\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,OH^- + 4\,H_2O$$

$$2\,NO_2^- + 5\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,OH^- + 2\,H_2O$$

Cei mai buni catalizatori pentru aceste reacţii s-au dovedit a fi cei de tip Pd-Cu/Al_2O_3. Aceştia pot activa chiar şi reacţiile de hidrogenare la amoniac:

$$NO_3^- \xrightarrow{H_2/cat.} O_2^- \xrightarrow{H_2/cat.} NH_4^+$$

Tipul de reactor utilizat este determinant în stabilirea ponderii acestor transformări. Astfel, în timp ce pentru un reactor cu amestecare, cu catalizatorul dispersat în faza lichidă, cantitatea de amoniac obţinută este importantă [91], pentru reactorul dinamic, cu catalizatorul în strat fix, aceasta devine neglijabilă [90].

Conversiile ridicate obţinute în condiţii foarte blânde de operare (T=25°C), sunt argumente serioase în evidenţierea potenţialului acestei metode de eliminare a azotaţilor şi azotiţilor din apa potabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. Patterson, J.W., Industrial Wastewater Treatment Technology, 2nd ed., Butterworth Publishers, Boston, 1985.
2. Macoveanu, M., Teodosiu, C. şi Duca, Gh., Epurarea avansată a apelor uzate conţinând compuşi organici nebiodegradabili, ed. "Gh. Asachi", 1997
3. Copa, W.M., and Gitchel, W.B., in Freeman, H.M., ed., Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill, New York, 1989.

Scanned with OKEN Scanner

4. Muller, E., and Schwabe, K., Kolloid Z., 52, 1930,163.
5. Heyns, K., and Paulsen, H., Angew. Chem., 69, 1957, 600.
6. Kolotusha, B.I., Goroghovatski, Ya.B., and Shalya, V.V., Kinet. Katal., 16, 1975, 451.
7. Duprez, D., Delanoe, F., Barbier, J. Jr., Isnard, P., and Blanchard, G., in Centi, G., et al. eds., Environmental Catalysis, 1995, SCI Pub.:Roma, p.495.
8. Imamura, S., Hirano, A., and Kawabata, N., Ind. Eng. Chem. Res., 21, 1982, 570.
9. Imamura, S., Nakamura, M., Kawabata, N., and Yoshida, J., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 1986, 34.
10. Imamura, S., Fukuda, I., and Ishida, S., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1988, 721.
11. Duprez, D., Delanoe, F., Barbier, J. Jr., Isnard, P., and Blanchard, G., Catal. Today, 29, 1996, 317.
12. Komabashiri, t., Yoshino, H., and Ikeuchi, T., Japan Kokai, 74 95 462 and 74 84 057 (1974) ; 75 04 859 and 75 04 860 (1975).
13. Gallezot, P., Laurain, N., and Isnard, P., Appl. Catal. B, 9, 1996, L11.
14. Harada, Y., and Yamasaki, K., Proc. IDA/WRPC Word Conf. Desalin. Wat. Treat, Yokohama, 1993, p. 231.
15. Ishii, T., Mitsui, K., Sano, K., and Inoue, A., Eur. Pat. 431 932, 1991.
16. Takahashi, Y., Takeda, N., Aoyagi, T., and Tanaka, K., Proc. 4th Eur. Symp. Space Environ. Control Syst., Florence, ESA SP-324, vol.2, 1991, p. 643.
17. Imamura, S., Fukuda, I., and Ishida, S., Ind. Eng. Chem. Res., 27,1988,718.
18. Levec, J., Appl. Catal., 63, 1990, L1.
19. Pintar, A., and Levec, J., J. Catal., 135, 1992, 345.
20. Baldi, G., Goto, S., Chow, C.K., and Smith, J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13(4), 1974, 447.
21. Levec, J., and Smith, J.M., AIChE J., 22(1), 1976, 159.
22. Levec, J., Herskowitz, M., and Smith, J.M., AIChE J., 22(5), 1976, 919.
23. Sadana, A., and Katzer, J.R., Ind. Eng. Chem. Fundam., 13(2), 1974, 127.
24. Sadana, A., and Katzer, J.R., J. Catal., 35, 1974, 140.
25. Ohta, H., Goto, S., and Teshima, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 19(2), 1980, 180.
26. Fortuny, A., Ferrer, C., Bengoa, C., Font, J., and Fabregat, A., Catal. Today, 24, 1995, 79.
27. Pintar, A., Batista, J., and Levec, J., in Centi, G., et al. eds., Environmental Catalysis, 1995, SCI Pub.:Roma, p. 491.
28. Rieche, A., Seeboth, H., and Seyfarth, H., Brennst. Chem., 40, 1959, 194.
29. Hamilton, C.E., Teal, J.L., and Kelley, J.A., U.S.Patent 3 442 80, 1969.
30. Njiribeako, A.I., Silveston, P.L., and Hudgins, R.R., Can. J. Chem. Eng., 56, 1978, 643.
31. Njiribeako, A.I., and Hudgins, R.R., and Silveston, P.L., Ind. Eng. Chem., Fundam., 17, 1978, 234.
32. Box, E.O., and Farha, F., U.S.Patent 3 823 088, 1974.
33. Takahashi, S., and Iguchi, T., Japan Kokai, 74 78 636, 1974.
34. Ito, M.M., Akita, K., and Inoue, H., Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1989, 894.
35. Pintar, A., Bercic, G., and Levec, J., in Froment, G., ed., Proc. 8th Intern. Symp. Large Chem. Plants, Royal Flemish Soc. Eng., Antwerp, 1992, p. 333.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. METODE FOTOCATALITICE APLICATE IN EPURAREA APELOR

Una dintre tendințele actuale în domeniul epurării apelor uzate constă în dezvoltarea de procese ce presupun transformarea chimică a contaminanților, procese considerate a fi mai avantajoase în raport cu cele bazate doar pe transferul de fază al acestora, cum sunt de exemplu adsorbția pe cărbune activ sau striparea cu aer. Metodele bazate pe reacții chimice realizează simultan eliminarea substanțelor din efluentul apos și conversia lor în specii mai puțin periculoase pentru om și mediu. In această categorie se înscriu și procesele de oxidare avansată (*Advanced Oxidation Process* - AOP) [1], între care *fotocataliza eterogenă* ocupă un loc important datorită potențialului remarcabil dovedit în distrugerea poluanților [2-7].

Este deja dovedit faptul că doar foarte puține structuri rezistă unui tratament fotocatalitic, printre ele numărându-se derivații clorofluorocarbonați [7] și 1,3,5-triazobenzenii [8]. Eficiența metodei se bazează pe reactivitatea deosebită a intermediarilor radicalici sau ionici rezultați prin interacțiunea dintre vacanțele electronice din banda de conducție a semiconductorului (p^+) și speciile electrono-donoare din faza lichidă (H_2O, HO^-, P -poluant), conform reacțiilor următoare:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + p^+$$

$$H_2O + p^+ \longrightarrow HO^\circ + H^+$$

$$HO^- + p^+ \longrightarrow HO^\circ$$

$$P + p^+ \longrightarrow P^+$$

Detalii privind principiile fotocatalizei eterogene au fost prezentate în partea I a lucrării.

3.4.1. Tipuri de poluanți degradabili fotocatalitic

Majoritatea claselor de compuși organici și o bună parte dintre substanțele minerale au constituit obiectul studiilor de degradare fotocatalitică în mediu apos (tabelul 3.5). Studiile efectuate pun în evidență atât eficiența metodei, cât și complexitatea procesului, analizat din punct de vedere fizico-chimic. Cercetările au fost concentrate prioritar asupra poluanților refractari (dificil de degradat prin metodele convenționale sau naturale) cum sunt derivații halogenați, fenolii sau pesticidele, dar au fost

Scanned with OKEN Scanner

avute în vedere şi alte clase, cum ar fi hidrocarburile, substanţele tensioactive, alcoolii, aminele, polimerii etc.

Tabelul 3.5..Lista principalelor substanţe poluante din apă convertite fotocatalitic [4].

Numele substanţelor	Referinţe bibliografice
hidrocarburi	10-12
halogenoalcani	13-22
halogenoalchene	13,21
clorbenzeni	8,23,24
fenol	25-29
policlorfenoli	30-40
fluorofenoli	41,42
nitrofenoli	43
crezoli	44
dimetoxibenzeni	4,45, 46
alcool benzilic	47
amine	48
nitrobenzen	35,36
benzamida	49,50
alţi compuşi organici cu azot	48
metil-vinil-cetonă	51
acizi carboxilici	20,52-56
acid benzoic	57-59
acizi clorbenzoici	60
acid salicilic	59,61-63
acid clorsalicilic	64
coloranţi	65
ftalaţi	66,67
surfactanţi	68-70
insecticide	
compuşi organofosforici	48,71-76
DDT	77
permetrin	78
erbicide	
acizi clorfenoxiacetici	4,31,79,80
bentazon	81
s-triazine	82,83
carbetamid	84
polimeri	85,86
biomasă	86,87
cianuri	88-90
metale	91-99
anioni anorganici	100-104

Scanned with OKEN Scanner

♦ *Derivații halogenați*

Derivații halogenați ai alcanilor inferiori (metan, etan) și ai acidului acetic sunt poluanți foarte răspândiți în apele uzate. In procesele fotocatalitice aceste substanțe se comportă diferit, în funcție de structura lor. Astfel, derivații ce conțin cel puțin un atom de hidrogen la atomul de carbon halogenat (ex. CH_2Cl_2, CH_2ClCH_2Cl, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CH_2Br_2, $CHBr_3$, CH_2BrCH_2Br) sunt complet degradați la CO_2 și HX (X=Cl, Br) [13-15, 20, 22, 24]. In schimb, compușii ce conțin un atom de carbon saturat cu halogen sunt fie parțial convertiți (ex. CCl_4), fie sunt rezistenți la tratamentele fotocatalitice (ex. CCl_3COOH).

Dintre derivații halogenați ai alchenelor, doar clorura de vinil (intermediar în industria chimică), tricloretilena și percloretilena (folosite în fabricarea circuitelor integrate și ca solvenți în spălătoriile chimice) sunt frecvente printre poluanții apei. Prin oxidare fotocalalitică aceste substanțe sunt rapid convertite la HCl și CO_2 [13].

Ollis și colab. [105,106] consideră că degradarea fotocatalitică a derivaților halogenați alifatici are loc după o cinetică descrisă într-o manieră satisfăcătoare de ecuații de tip Langmuir. Constantele de viteză astfel obținute (tabelul 3.6) dau măsura reactivității compușilor din această clasă.

Tabelul 3.6. Constantele de viteză pentru fotooxidarea catalitică derivaților halogenați alifatici

Reactant	k, (ppm/min.g(cat.)
CH_2Cl_2	1,6
$CHCl_3$	4,4
CCl4	0,2
CH_2Br_2	4,1
$CHBr_3$	6,2
$Cl_2C=CClH$	830,0
$Cl_2C=CCl_2$	6,8
$H_2ClCCClH_2$	1,1
$CHBr_2CH_3$	3,9
CH_2BrCH_2Br	2,2
$H_2ClCCOOH$	5,5
HCl_2CCOOH	8,5
Cl_3COOH	0

Scanned with OKEN Scanner

♦ *Derivaţi aromatici halogenaţi*

Gama compuşilor organici halogenaţi cu structură aromatică identificaţi în apele de suprafaţă sau subterane este mult mai largă decât cea a derivaţilor halogenaţi alifatici. Pe lângă derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor aromatice (clorbenzen, 1,2,4-triclorbenzen, 3,3'-diclordifenil, 4,4'-diclordifeniltricloretan - DDT), o pondere importantă în această clasă o au substanţele cu structură fenolică (4-clorfenol, 3,4-diclorfenol, 2,4,5-triclorfenol, pentaclorfenol, pentaclorfenoxidul de sodiu) sau de nitrobenzen (clornitrobenzen). Un loc special este ocupat de acizii 2,4,5-triclorfenoxiacetic şi 2,4-diclorfenoxiacetic, acesta din urmă fiind un erbicid de foarte mare tonaj.

Studiile de fotodegradare catalitică a acestor compuşi indică faptul că mineralizarea poate fi completă şi are loc după ecuaţii generale de forma:

$$C_nH_mO_xCl_y + xO_2 \xrightarrow{h\nu/TiO_2} nCO_2 + yHCl + wH_2O$$

$$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu/TiO_2} 6CO_2 + H_2O + HCl + HNO_3 .$$

Viteza reacţiilor este dependentă atât de natura substratului halogenat,cât şi de concentraţia sa iniţială, aşa după cum se poate remarca din valorile timpilor de înjumătăţire din tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Timpii de înjumătăţire pentru fotooxidarea catalitică a derivaţilor halogenaţi.

Reactant	Conc. iniţială (ppm)	$t_{1/2}$ (min)
4-clorfenol	6	14
3,4-diclorfenol	18	45
2,4,5-triclorfenol	20	55
pentaclorfenol	12	20
clorbenzen	45	90
1,2,4-triclorbenzen	10	24
acid 2,4,5-triclorfenoxiacetic	32	40
4,4-diclordifeniltricloretan	1	46
3,3-diclordifenil	1	10
2,7-diclordibenzo-p-dioxină	0,2	46

Mecanismul degradării acestor compuşi a fost doar în parte elucidat. Astfel, pe baza analizelor calitative efectuate, se consideră că o etapă importantă o constituie reacţia de hidroxilare a nucleului aromatic, fenolii polihidroxilici rezultaţi scindându-se ulterior la molecule mai mici. Prezenţa

Scanned with OKEN Scanner

ionilor acetat în cazul fotooxidării substraturilor ce nu conţin grupe metil dovedeşte faptul că în proces se crează legături C-H.

Pentru a avea o imagine asupra complexităţii procesului, prezentăm în figura 3.12 schema de reacţii propusă pentru fotodegradarea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4D)[4].

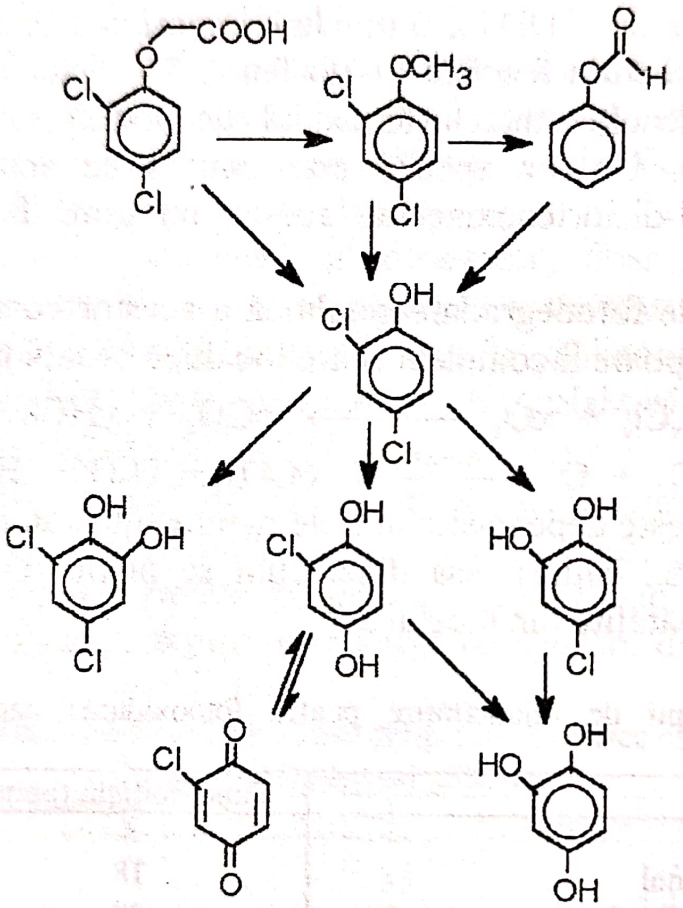


Fig. 3.12. Intermediarii identificaţi în fotodegradarea catalitică a acidului 2,4-D

Trebuie menţionat faptul că intermediari de tip hidrochinonă, pirocatehină, pirogalol sau hidroxihidrochinonă au fost identificaţi şi în cazul degradării fenolului [107-109]. Aceste rezultate vin în sprijinul ipotezei conform căreia în fotooxidarea asistată de un semiconductor (în particular TiO_2), principala specie oxidantă este radicalul HO°, fixat pe suprafaţa solidului [110]. Există însă şi numeroşi cercetători care consideră că agentul principal de oxidare este vacanţa electronică (p^+), rezultată prin interacţiunea radiaţiilor cu catalizatorul [111].

Scanned with OKEN Scanner

♦ ***Hidrocarburile***

Atât hidrocarburile alifatice, cât şi cele aromatice pot fi degradate total prin fotooxidare catalitică [10-12]. Pentru conversia hidrocarburilor alifatice s-a propus următoarea succesiune de reacţii:

$$RCH_2\text{-}CH_3 \rightarrow RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CHO \rightarrow RCH_2COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH_3 + CO_2 \rightarrow RCH_2OH \rightarrow RCO \rightarrow RCOOH \rightarrow ....$$

Pentru fotodegradarea benzenului se propune ca primă etapă hidroxilarea nucleului aromatic, produsele rezultate fiind capabile să scindeze ulterior la nivelul legăturilor C-C (figura 3.13) Schema a fost propusă pe baza inermediarilor identificaţi în procesul de fotodegradare.

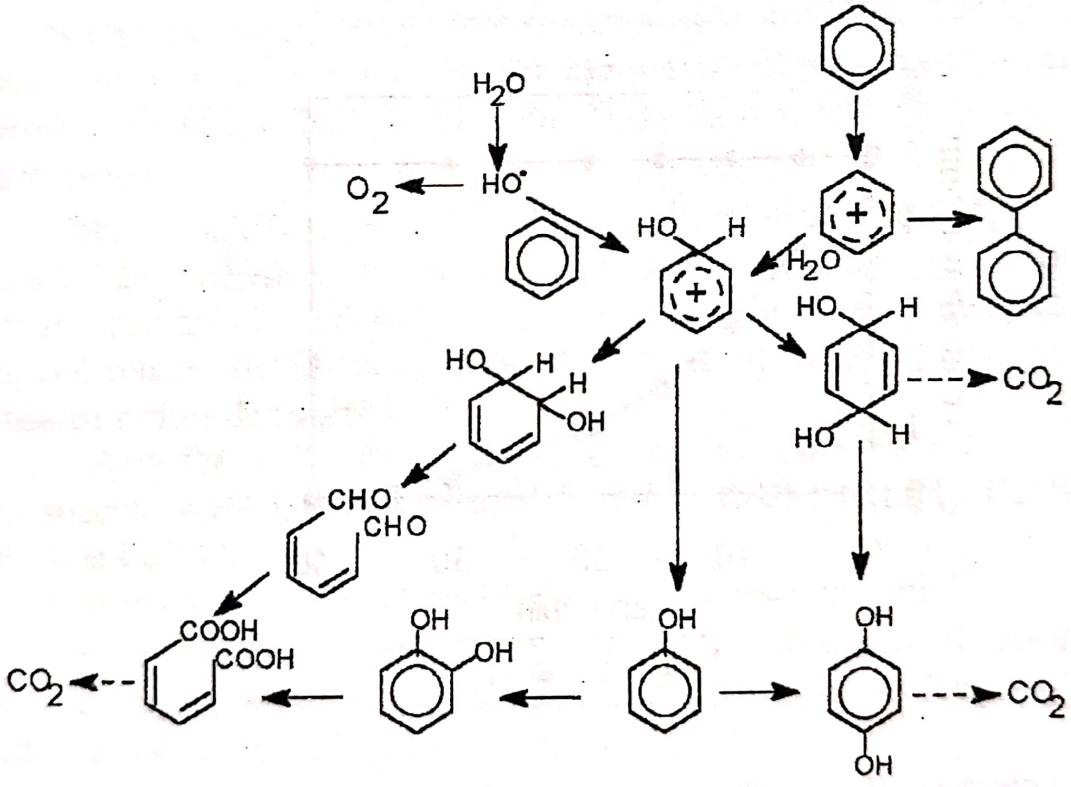


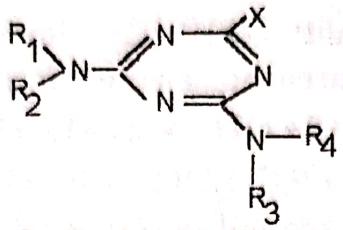
Fig. 3.13. Mecanismul fotooxidării catalitice a benzenului [7].

♦ ***Erbicidele***

Compuşii triazinici reprezintă o clasă de erbicide foarte cunoscută, cu aplicaţii largi în protecţia diferitelor culturi agricole, fapt pentru care ele

Scanned with OKEN Scanner

sunt frecvent întâlnite ca poluanți ai apelor freatice. Formula generală a acestor substanțe este:



unde X= Cl, OCH_3, SCH_3 și R=H, Alchil

Studiile de oxidare fotocatalitică au dovedit că aceste structuri pot fi degradate complet [83,112]. In figura 3.14 este prezentat cazul conversiei atrazinului (X=Cl, R_1=R_3=H, R_2=C_2H_5, R_4=i-C_3H_7) în absența și în prezența unui fotocatalizator.

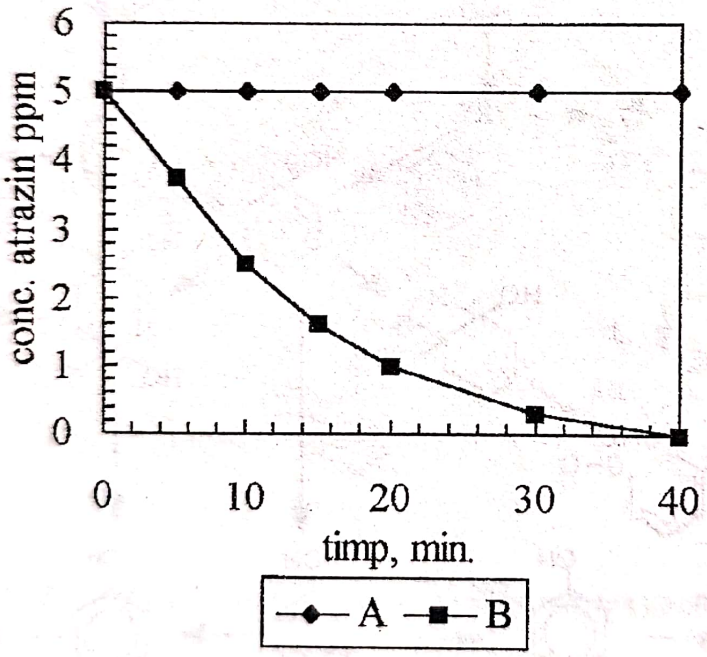


Fig. 3.14 . Fotodegradarea atrazinului; A- fără catalizator, B- 0,1g/l TiO_2.

- ***Surfactanții***

A fost studiată degradarea fotocatalitică a celor trei clase de agenți tensioactivi: anionici [113,114], cationici [115] și neionici [116]. Se consideră că în prima etapă are loc o scindare a moleculei în cele două

părți: hidrofilă, respectiv hidrofobă, care suferă ulterior fotooxidare completă.

- ***Poluanții anorganici***

A. Anioni

Diferiți anioni, recunoscuți prin toxicitatea lor ridicată, pot fi oxidați la forme mai puțin periculoase prin fotocataliză pe dioxid de titan. De exemplu, nitritul este oxidat la nitrat [100,101], iar sulfura, sulfitul [102] și tiosulfatul [91] sunt convertiți la sulfat.

B. Metale nobile

Numeroase studii [88,91-99] au demonstrat că metalele grele, aflate în formă ionică, solubilă , în soluții apoase pot fi reduse la valența zero pe semiconductori de tip TiO_2, ZnO, CdS, WO_3, în prezență de radiații UV, conform reacției:

$$Mn^+ + n/2\ H_2O \xrightarrow{hv/semiconductor} M^\circ + nH^+ + n/4\ O_2$$

Produsele de reducere se acumulează prin depunere pe suprafața semiconductorului. Reactivitatea diferitelor metale este dependentă de potențialul redox. Astfel, în condiții identice de operare, au fost stabilită următoarea ordine de reactivitate:

$$Ag > Pd > Au > Pt >> Rh >> Ir >> Cu = Ni = Fe = 0$$

pentru speciile $AgNO_3$, $PdCl_2$, $AuCl_3$, H_2PtCl_6, $RhCl_3$, H_2IrCl_6, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ și $Fe(NO_3)_3$.

Reducerea fotochimică poate avea următoarele aplicații:

⇒ recuperarea metalelor din apele uzate; un exemplu îl constituie recuperarea argintului din apele provenite de la atelierele foto: Ag^+ este redus la Ag^0, iar $S_2O_3^{2-}$ este oxidat la SO_4^{2-} [91].

⇒ prepararea catalizatorilor de tip metal depus pe suport; astfel, se pot realiza depuneri uniforme de particule foarte fine: 1 nm (pentru platină) [92] sau 3 nm (pentru argint) [91].

⇒ separarea metalelor din amestecuri; datorită potențialelor redox favorabile, metalele nobile pot fi separate de alte metale (ex. Ag de Cu) sau metalele nobile între ele (ex. Au, Ag sau Pt din amestecuri cu Rh [93].

De asemenea, sărurile de mercur ($HgCl_2$, $CH_3Hg(II)Cl$ etc.) sunt eliminate

Scanned with OKEN Scanner

complet, doar în 20-30 min., în prezența sistemului $h\nu/TiO_2$ (C_0=100ppm Hg, pH_0=3-4) [117,118]. Alte metale pot fi reținute prin depunere pe TiO_2 sub formă de oxizi în stare de oxidare superioară: $Pb^{2+} \rightarrow PbO_2$; $Tl^{+} \rightarrow Tl_2O_3$ [119].

3.4.2. Fotocatalizatori

Deși numeroase materiale semiconductoare cum sunt: TiO_2, ZnO, CdS, WO_3, SnO_2, ZrO_2, MoO_3, zeoliți substituiți izomorf, au fost testate drept catalizatori în reacțiile fotochimice, doar TiO_2 și ZnO au dovedit o reală activitate [31,38,120,121]. Rezultatele din figura 3.15 au fost obținute în fotooxidarea pentaclorfenolului pe diferiți catalizatori [120].

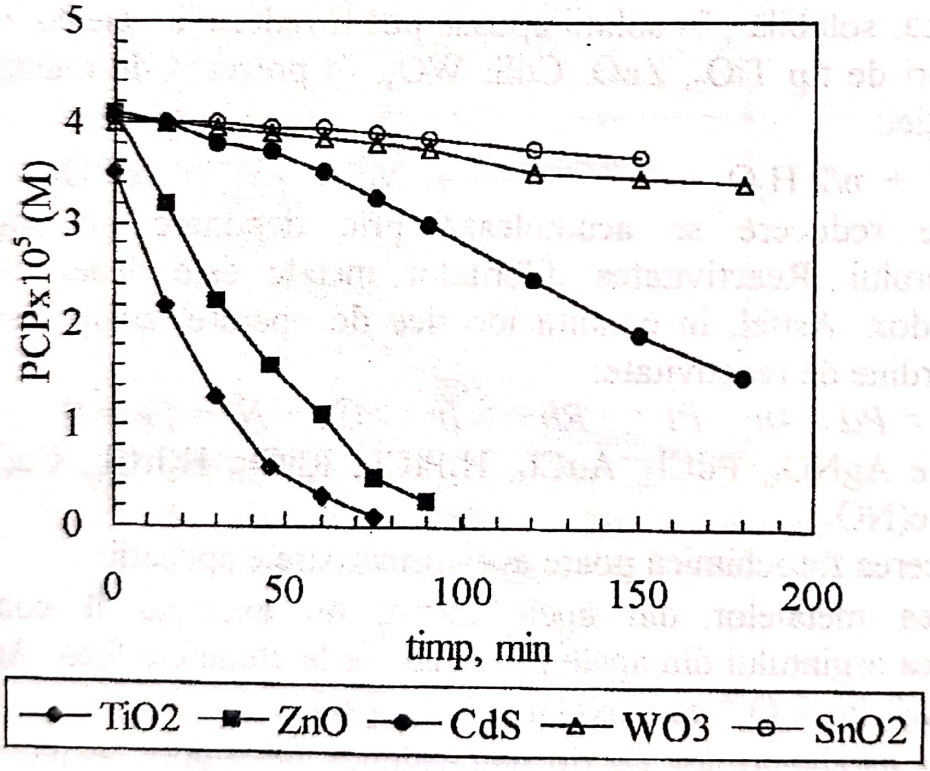


Fig. 3.15. Fotodegradarea pentaclorfenolului (PCP) pe diferiți semiconductori; λ>310 nm, C_0=45 μM PCP, pH_0=3, Conc.TiO_2=2 g/l.

Dioxidul de titan (forma alotropică anatas) este indiscutabil cel mai performat fotocatalizator, fapt pentru care marea majoritate a studiilor cu caracter fundamental sau aplicativ sunt efectuate pe acest semiconductor.

Scanned with OKEN Scanner

Performanţele remarcabile ale TiO_2 sunt atribuite proprietăţilor sale particulare:

⇒ suprafaţă specifică mare,

⇒ capacitate ridicată de adsorbţie a poluanţilor,

⇒ stabilitate în mediu apos şi la pH variabil.

Au existat mai multe încercări de modificare a acestui oxid, în ideea creşterii eficacităţii sale, prin dopaj cu cationi sau prin depuneri de particule metalice pe suprafaţa sa [121,122]. Rezultatele sunt contradictorii şi se apreciază că eventualele îmbunătăţiri ale performanţelor nu justifică costurile.

Metoda cea mai evidentă capabilă să amelioreze eficienţa dioxidului de titan ca fotocatalizator constă în creşterea suprafeţei sale specifice. Există totuşi unele limite, deoarece, pentru suprafeţe foarte mari densitatea de defecte spaţiale creşte considerabil, fapt ce contribuie la recombinarea sarcinilor şi diminuarea eficacităţii reacţiilor fotochimice.

Din punct de vedere practic se preferă utilizarea TiO_2 imobilizat pe un suport solid, pentru a evita operaţia finală de filtrare [76]. In acest sens au fost preparate membrane de TiO_2, care au fost fixate pe pereţii foto-reactorului [123], sau sticlă poroasă de TiO_2 [124].

Sistemele comerciale cele mai răspândite conţin dioxidul de titan fixat pe o pânză de fibră de sticlă, care este rulată pe lampa UV de formă cilindrică [124]. Apa de tratat curge prin spaţiul cuprins între lampă şi manşonul exterior (figura 3.16).

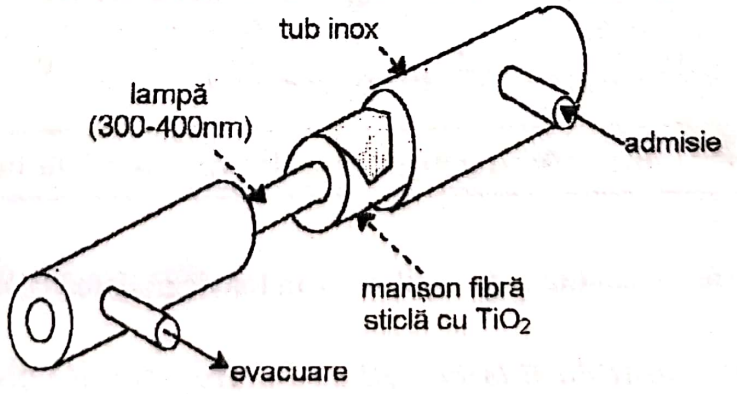


Fig. 3.16. Schema fotoreactorului *Nutech Environmental-Matrix Photocatalytic, Inc.*; 1-lampa UV (λ=300-400 nm), 2-manşon din fibră de sticlă conţinând TiO_2, 3-tub de oţel inoxidabil.

Scanned with OKEN Scanner

Un modul de tratament conține mai multe lămpi, dispuse în serie sau în paralel. Testele efectuate garantează o viață pentru fotocatalizator de peste 5000 ore, iar pentru lampă, peste un an. Se consideră că prețul de cost al epurării apei depinde esențial de costul energiei electrice.

3.4.3. *Influența parametrilor în fotooxidarea catalitică*

Masa de catalizator. Ca în orice proces catalitic, viteza de reacție crește odată cu masa de catalizator. In cazul fotooxidării, această creștere este proporțională cu masa de TiO_2 până la o valoare ce corespunde absorbției complete a fotonilor potențial absorbabili. In figura 3.17 se poate urmări efectul cantității de TiO_2 în reacția de fotooxidare catalitică a unui detergent - clorură de benzil-dimetil-dodecil-amoniu (BDDAC) [7].

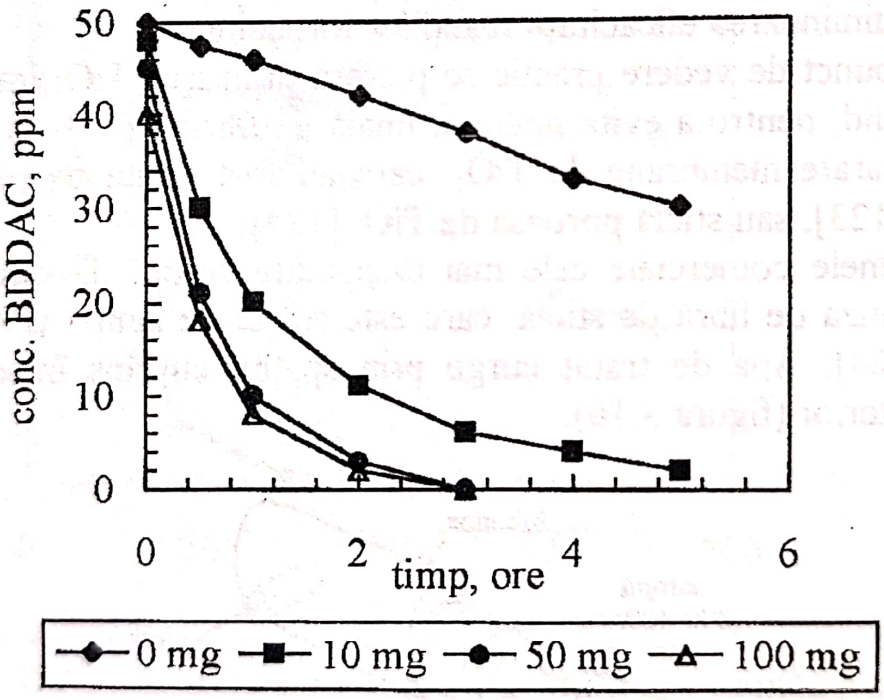


Fig. 3.17. Efectul cantității de catalizator în fotodegradarea BDDAC.

Concentrația inițială a poluanților. Pentru anumite condiții (uneori foarte restrictive), s-a observat că viteza inițială de degradare a unor poluanți, cum ar fi: 3-clorfenol [35] sau 4-clorfenol [38], corespunde modelului Langmuir-Hinshelwood:

Scanned with OKEN Scanner

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0}$$

unde k este constanta de viteză, care depinde de anumiți parametri (temperatură, lungime de undă, flux radiant etc) și K este constanta de adsorbție a poluantului pe catalizator.
Au fost însă propuse și alte modele cinetice, în mare parte elaborate pentru cazuri speciale de tratare [47,125].

Temperatura. Valorile energiilor de activare pentru fotooxidarea diferiților poluanți, stabilite cu ajutorul relației Arrhenius, au valori foarte mici, ele fiind cuprinse în intervalul 5-5,5 kJ/mol [25,38,126], ceea ce demonstrează că activarea termică a reacției este practic neglijabilă, și prin urmare, epurarea fotocatalitică a apelor poate fi efectuată eficient la tremperatura ambiantă.

pH-ul și ionii comuni. Speciile ionice prezente în mod curent în apele naturale sunt: HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}. Acești ioni pot influența procesul de fotooxidare doar în măsura în care ei se fixează pe suprafața semiconductorului. Studiile efectuate pentru cazul degardării clorfenolilor și nitobenzenului [4,35], au stabilit faptul că anionii Cl^- și SO_4^{2-} au efect inhibant important doar la concentrații mai mari de 10^{-1} mol/l și respectiv 10^{-3} mol/l, în timp ce NO_3^- nu are nici un efect la concentrații mai mici de 10^{-1} mol/l.

Cu mici excepții (cum este cazul 3-clorfenolului [4]), viteza inițială de reacție pentru degradarea poluanților organici este independentă de valoarea pH-lui, în domeniul 1,3-7. In schimb, la valori mai mari de 10 se înregistrează o creștere importantă a vitezei de reacție, ca urmare a creșterii concentrației radicalilor hidroxil rezultați din reacția $HO^- + p^+ \rightarrow HO^\circ$. Lipsa unui efect nefavorabil al pH-lui este un mare avntaj al fotooxidării catalitice ca metodă de epurare a apelor uzate.

3.4.4. Concluzii - Perspective

Fotocataliza eterogenă este o metodă de mare perspectivă în domeniul epurării apelor uzate datorită avantajelor sale, care pot fi rezumate astfel:

⇒ condiții blânde de operare (temperatură și presiune joase),

⇒ mineralizare completă în timpi suficient de scurți ai majorității poluanților,
⇒ degradarea poluanților aflați chiar în concentrații extrem de reduse (ppb),
⇒ folosește catalizatori ieftini, netoxici și foarte stabili în mediu apos, în prezența radiațiilor UV (ex. TiO_2),
⇒ absența unor reactanți suplimentari,
⇒ absența efectului inhibant din partea speciilor ionice prezente în mod obișnuit în apă.

Dat fiind potențialul deosebit al acestei metode, interesul specialiștilor în domeniu crește continuu, lucru dovedit de numărul impresionant de studii care se fac. Se constată o concentrare a eforturilor în direcția aplicațiilor practice, urmărindu-se prioritar ameliorarea caracteristicilor fotoreactorului [127-130]. Cele mai importante companii implicate în construcția de echipamente pentru fotocataliza eterogenă sunt *Nutech Environmental* (Canada) și *Eniriceche* (Italia).

Se estimează că utilizarea fotocatalizei ca metodă de epurare a apelor va depinde în principal de prețul energiei electrice, deoarece costul esențial este atribuit energiei consumate. Din această cauză studiile actuale sunt în egală măsură concentrate în direcția utilizării energiei solare ca sursă de radiații, în ciuda faptului că TiO_2 nu absoarbe decât 3% din această energie. Liderii cercetărilor în acest domeniu sunt *Sandia National Laboratories, National Renewable Energy Laboratory* (USA) și *Platforma Solar* (Spania) [63].

Ca și celelalte metode de tratare a apelor, sistemul TiO_2-UV nu poate fi aplicată în toate cazurile dar se consideră că ea va putea fi ușor asociată cu alte metode în procese complexe de epurare.

BIBLIOGRAFIE

1. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M., Chem.Rev., 93,1993, 671
2. Ollis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., in Photocatalysis, N.Serpone and E. Pelizzetti (eds), Wiley, New York, 1989, p. 603.
3. Matthews, R.W., in Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, E. Pelizzetti and M. Schiavello (eds), Kluwer, Dordrecht, 1991, p. 427.
4. Herrmann, J.-M., Guillard, C., and Pichat, P., Catal. Today, 17, 1993, 7.
5. Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., Environ. Sci. Technol., 25, 1991, 1523.

Scanned with OKEN Scanner

6. Matthews, R.W., Wat. Res., 24, 1990, 653. Ollis, D., and Al-Ekabi, H. (eds), Photocatalytic Purification and treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1993.
7. Pelizzetti, E., Pramauro, E., Minero, C., Serpone, N., and Borgarello, E., în Photocatalysis and Enveronment, M. Schiavello (ed.), Kluwer Academic Publishers, 1988, p. 469.
8. Sabin, F., Turk, T., and Vogler, A., J. Photoche., Photobiol. A : Chem., 63, 1992, 99.
9. Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O., and Tosato, M.L., Environ. Sci. Technol., 24, 1990, 1559.
10. Hashimoto, K., Kawai, T., and Sakata, T., J. Phys. Chem., 88, 1984, 4083.
11. Izumi, I., Dunn, W.W., Wilburn, K.O., Fun, F.R.F., and Bard, A.J., J. Phys. Chem., 84, 1980, 3207.
12. Fujihira, M., Satoh, Y., Osa, T., J. Electroanal. Chem., 1216, 1981, 277; Chem. Lett., 1981, 1053.
13. Pruden, A.L., and Ollis, D.F., J. Catal., 82, 1983, 404.
14. Hsiao, C.Y., Lee, C.L. and Ollis, D.F., J. Catal., 82, 1983, 418.
15. Ollis, D.F., Hsiao, C.H., Budiman, L., and Lee, C.H., J. Catal., 88, 1984, 89.
16. Bahnemann, D.W., Moning, J., and Chapman, R., J.Phys. Chem., 91, 1987, 3782.
17. Tanguay, J.F., Suib, S.L., and Coughlin, R.W., J. Catal., 117, 1989, 335.
18. Kojima, T., Asada, Y., Li, W.P., and Morishita, F., Anal. Sci., 5, 1989, 229.
19. Halmann, M., Hunt, A.J., and Spath, D., Solar Ener. Mat. Solar Cells, 26, 1992, 1.
20. Mao, Y., Schoneich, Ch., and Asmus, K.-D., J.Phys. Chem., 95, 1991, 10080.
21. Mao, Y., Schoneich, Ch., and Asmus, K.-D., în Photocatalytic Purification and Water and air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds), Elsevier Science Publishers, 1993, p. 49.
22. Pruden, A.L., and Ollis, D.F., Environ. Sci. Technol., 17, 1983, 628.
23. Sehili, T., Boule, P., and Lemaire, J., J. Photochem. Photobiol., A: Chem, 50, 1989, 103.
24. Serpone, N., and Pelizzetti, E. (eds), Photocatalysis - Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1989.
25. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., and Itaja,K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1985, 2023.
26. Augugliaro, V., Palmisano, L., and Sclafani, A., Toxicol. Environ. Chem., 16, 1988, 89.
27. Matthews, R.W., J. Catal., 113, 1988, 549.
28. Peral, J., Casado, J., and Domenech, J., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 44, 1988, 209.
29. Mattews, R.W., and Mc Evoy, S.R., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 64, 1992, 231.
30. Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Graetzel, M., and Serpone, N., Nouv. J. Chim., 8, 1984, 547.

Scanned with OKEN Scanner

despre carte. . .

. . . O informare asupra penetrării catalizei în problematica protecției mediului este necesară şi binevenită. De aceea, o lucrare monografică ca cea de față umple nu numai un gol al literaturii noastre ştiințifice, dar reprezintă şi un ajutor dat studenților, profesorilor, specialiştilor din cercetare, proiectare şi producție, de a aprofunda mai uşor modul în care, cataliza aplicată îşi aduce un aport direct şi eficient la protecția mediului. . . Lucrarea este redactată pe baza unui material bibliografic recent, filtrat, ordonat şi bine sistematizat; expunerea este clară, concisă şi riguros ştiințifică . . .

Prof. univ. Emilian Angelescu
Preşedinte al Societății de Cataliză din România

despre autori . . .

• Dr. ing. **Emil Dumitriu** este profesor de cataliză la Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iaşi. În cercurile academice s-a făcut cunoscut prin numeroasele articole ştiințifice în reviste de prestigiu, cărți (*Tehnologie Chimică organică* - Editura Tehnică, vol.I 1992 şi manuale universitare *(Cataliză în industria organică)* - 1990, *Tehnologii moderne în prelucrarea hidrocarburilor aromatice* - 1992 etc), brevete, comunicări la diverse congrese naționale şi internaționale. Este membru al Societății de Cataliză din România, Groupe Francais des Zeolithes, International Zeolite Association.

E. Dumitriu posedă o experiență de peste 25 de ani în domeniul catalizei. Dintre domeniile sale de interes în activitatea de cercetare pot fi amintite: sinteze de zeoliți, sinteze de materiale cristaline microporoase nezeolitice, reacții organice catalitice, sisteme catalitice pentru controlul poluării, etc. Este conducător de doctorat în specialitatea *Catalizatori şi procese catalitice eterogene.*

• Dr. ing. **Vasile Hulea** este conferențiar la aceeaşi universitate, Catedra de Industrii Organice. A publicat peste 50 de lucrări şi a participat la numeroase manifestări ştiințifice din domeniul catalizei în industria organică.

V. Hulea a obținut titlul de doctor inginer în 1992, iar în anul 1995 a efectuat un stagiu postdoctoral în cataliză eterogenă la Universitatea Montpellier II (Franța). Este membru al Societății de Cataliză din România, Groupe Francais des Zeolithes, International Zeolite Association.

I.S.B.N. 973-9327-0[illegible]-X

Scanned with OKEN Scanner